

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE EVA-ARGILA ORGANOFÍLICA
OBTIDOS POR SPRAY DRYING, DRAIS E EXTRUSÃO NO
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Paulo Rodrigo Alves Bernardo

São Carlos
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADOS DE EVA-ARGILA ORGANOFÍLICA
OBTIDOS POR SPRAY DRYING, DRAIS E EXTRUSÃO NO
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Paulo Rodrigo Alves Bernardo

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

São Carlos
2014

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B523uc Bernardo, Paulo Rodrigo Alves
Utilização de concentrados de eva-argila organofílica obtidos por spray drying, draís e extrusão no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos / Paulo Rodrigo Alves Bernardo. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
518 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Intercalação em suspensão. 4. Propriedades térmicas. 5. Propriedades de transporte de gases. I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família pelo incentivo e apoio durante todos os desafios enfrentados na vida pessoal e profissional. Ao meu pai Paulo Roberto e minha mãe Marilda, pelo amor incondicional e pelos valores ensinados. Ao meu irmão Paulo Leandro, pelo amor, companheirismo e exemplo de vida. A minha amada esposa Rosiléia, que sempre está ao meu lado nos momentos de felicidade e de dificuldade. Aos meus sogros Lígia e Valentim, pelo carinho e pelos ensinamentos da vida. Aos meus sobrinhos Gabriel, Ana Laura e João Eduardo, que trazem alegria e esperança para nossas vidas.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009).

Especialista em Administração pela FAAP (2000).

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1998).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Paulo Rodrigo Alves Bernardo, realizada em 15/12/2014:

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho
UFSCar

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho
USP

Prof. Dr. Suel Eric Vidotti
UFABC

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan, pela confiança, amizade, apoio e orientação durante todo o desenvolvimento deste trabalho bem como no período de mestrado e doutorado.

A todos os colegas do grupo de pesquisa, com especial menção aos amigos Dra. Ana Catarina Gomes de Oliveira e Dr. Daniel Eiras, que estiveram sempre presentes e auxiliaram sempre que necessário em diversas etapas do trabalho. Aos amigos Dr. Nelson Marcos Larocca e Dra. Lidiane Cristina Costa, pelo auxílio na preparação de amostras de microscopia eletrônica de transmissão. Ao colega e aluno de iniciação científica Paulo Tokobaro, que ajudou ativamente em diversas etapas de processamento e caracterização e ao amigo Tarcísio pelo apoio nas etapas de processamento em extrusora.

Aos técnicos de laboratório do DEMa e LCE: Lourival, Oswaldo, Fernando, Helena, Leandro, Ana Claudia e Renato; aos funcionários Malú, Geraldo, Fernando, Marcelo e Guilherme e demais colegas e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais pelo apoio e convívio nestes anos de trabalho. Ao Prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho pelo uso dos laboratórios do EMM/USP São Carlos. Ao Prof. Dr. Caio Márcio Paranhos da Silva, pelo apoio e amizade desde o período de mestrado. Ao Prof. Dr. Fabio Roberto Passador, pelo apoio no período em que esteve trabalhando em nosso grupo e ao Prof. José Augusto Marcondes Agnelli pela amizade e apoio.

Aos Prof. Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho, Prof. Dr. Elias Hage Jr. e Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pelas contribuições na banca de qualificação dessa tese. À UFSCar, ao Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPG-CEM, pela possibilidade de realização de todas as etapas do trabalho. À Braskem, M&G e Sabic pela doação das resinas.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e que não foram citados aqui.

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com argilas montmorilonitas organofílicas (OMMT), utilizando concentrados de EVA-OMMT obtidos por *spray drying*, Drais e extrusão, realizando a sua caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases. Filmes de nanocompósitos poliméricos de LLDPE foram obtidos, incorporando os pós concentrados de EVA-OMMT. Os resultados de DRX dos pós concentrados mostraram que para o processo de *spray drying* o deslocamento para ângulos menores é mais efetivo para 19%VA e para o processamento por Drais somente para 8,5%VA. No processamento por Drais, foi possível incorporar grandes quantidades de argila, mas os resultados de dispersão e intercalação dependem do uso de argila modificada e compatível com a matriz utilizada. Para o processamento por *spray drying*, o mesmo apresentou-se bastante eficiente na incorporação de grandes quantidades de argila em matrizes de EVA. Na análise por TEM dos nanocompósitos obtidos com pó concentrado de *spray drying*, observou-se que, com o aumento do MFI da matriz de LLDPE e o aumento do %VA, as regiões onde a argila está presente apresentaram um aumento de sua dimensão, podendo facilitar o processo de intercalação e dispersão da argila na matriz. Nos resultados de permeabilidade, percebeu-se uma competição entre o aumento da permeabilidade devido a redução da cristalinidade e, ao mesmo tempo, uma redução da permeabilidade devido ao aumento do percentual de argila na matriz, desde que essa argila esteja dispersa adequadamente. Os resultados obtidos demonstram que o processo de *spray drying* é uma maneira inovadora de se obter um pó concentrado de EVA/OMMT com elevado teor de argila, sendo que o nanocompósito que incorporou o pó na concentração de 3:1 EVA/OMMT e 7% em massa de argila apresentou uma estrutura intercalada e com evidências de esfoliação, com redução de 38% na permeabilidade a oxigênio.

**APPLICATION OF EVA-ORGANOCLAY CONCENTRATED OBTAINED BY
SPRAY DRYING, DRAIS AND EXTRUSION IN POLYMER
NANOCOMPOSITES DEVELOPMENT**

ABSTRACT

The objective of this work was the development of polymer nanocomposites with montmorillonite organoclays (OMMT) using EVA-OMMT concentrated obtained by spray drying, Drais and extrusion, making the characterization and correlation with the thermal, dynamic mechanical and gas transport properties. LLDPE nanocomposites films were obtained by incorporating the EVA-OMMT powders concentrates. The XRD results showed that the concentrated powders for the spray drying process the shift to smaller angles is more effective for 19% VA and for processing by Drais only 8.5% VA. As for processing by Drais, it was possible to incorporate large amounts of clay, but the results of dispersion and intercalation depends on the use of modified clay and compatible with the matrix used. For processing by spray drying, it showed to be very efficient in incorporation of large amounts of clay in EVA matrix. In the TEM analysis for spray drying powder concentrate, it was observed that, with the increase of MFI of LLDPE matrix and increased of %VA, the areas where the clay is present showed an increase of its dimension and may facilitate the process of intercalation and clay dispersed in the matrix. The permeability results showed a competition between the increased permeability due to a reduction of the crystallinity and, at the same time, reduced permeability due to the higher clay amount in the matrix, since that the clay is properly dispersed. The results showed that the spray drying process is an innovative way to obtain EVA/OMMT concentrated powder with high clay content. The nanocomposite powder with EVA/OMMT 3:1 weight ratio and 7wt% OMMT showed an intercalated structure and evidence of exfoliation, with 38% oxygen permeability reduction.

PUBLICAÇÕES

- VIDOTTI, S.E.; PESSAN, L.A.; CARVALHO, A.J.F.; BERNARDO, P.R.A. Effects of PVOH and polyester ionomer as exfoliation agents to prepare EVOH-MMT nanocomposites. In: THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS 24), Salerno-Itália, 2008.
- PESSAN, L.A.; CARVALHO, A.J.F.; VIDOTTI, S.E.; BERNARDO, P.R.A. Processo de preparação, recobrimento e modificação de argilominerais com matrizes poliméricas, concentrado em pó obtido e nanocompósitos poliméricos obtidos a partir dos ditos concentrados. In: DEPOSITO DE PEDIDO DE PATENTE (Depositante: Fundação Universidade Federal de São Carlos), 30/04/2008, Rio de Janeiro/RJ. Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): PI 0806021-5, 2008.
- BERNARDO, P.R.A.; PESSAN, L.A.; CARVALHO, A.J.F.; VIDOTTI, S.E. Preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas organofílicas através do processo de spray drying. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Campos do Jordão, 2011.
- TOKOBARO, P.E.A.; BERNARDO, P.R.A.; PESSAN, L.A. Preparação de nanocompósitos de LDPE-EVA-argila através do processo de spray drying. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), Florianópolis, 2013.
- BERNARDO, P.R.A.; TOKOBARO, P.E.A.; PESSAN, L.A. Preparação de nanocompósitos de LLDPE-EVA-argila obtidos pelo processo de spray drying. In: XIV Latin American Symposium on Polymers (SLAP) and XII Ibero American Congress on Polymers (CIP), Porto de Galinhas, 2014.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvii
ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xlvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Justificativas e originalidade da proposta	4
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
2.1.1 Nanocompósitos	7
2.1.2 Argilominerais e nanocompósitos polímero/argila	9
2.1.3 <i>Spray drying</i>	13
2.1.4 Polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)	16
2.1.5 Copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA)	18
2.1.6 Blendas poliméricas	18
2.1.7 Propriedades de transporte de gases	22
2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Etapa 1 - Estudo da técnica de <i>spray drying</i> e preparação da infraestrutura para obtenção de nanocompósitos de OMMT	37
3.2 Etapa 2 - Estudo do processo de intercalação em suspensão e processamento por <i>spray drying</i> , buscando incorporar os pós obtidos por essa técnica em matrizes polares e apolares	45

	Pag.
3.2.1 Rota 1 – Argila dispersa em água e ionômero hidrossolúvel	46
3.2.2 Rota 2 – Argila dispersa em solvente orgânico e PC	47
3.2.3 Rota 3 – Argila dispersa em solvente orgânico e EVA	48
3.2.3.1 Rota 3 – Incorporação do concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de <i>spray drying</i> em LDPE	51
3.2.3.2 Rota 3 – Caracterização do concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de <i>spray drying</i> e do nanocompósito LDPE-EVA/argila	53
3.3 Etapa 3 - Produção de filmes de nanocompósitos poliméricos de OMMT, caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases	55
3.3.1 Etapa 3A - Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 1:1 em massa de EVA-argila através dos processos de <i>spray drying</i> , <i>Drais</i> e mistura no estado fundido em extrusora	57
3.3.1.1 Etapa 3A – Condições de processamento dos concentrados por <i>spray drying</i> , <i>Drais</i> e mistura no estado fundido em extrusora	58
3.3.1.2 Etapa 3A – Caracterização dos concentrados de EVA-argila obtidos pelos processos de <i>spray drying</i> , <i>Drais</i> e mistura no estado fundido em extrusora	60
3.3.2 Etapa 3B - Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos na etapa 3A	60
3.3.2.1 Etapa 3B – Condições de processamento dos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila	61
3.3.2.2 Etapa 3B – Caracterização dos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila	65
3.3.3 Etapa 3C - Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila através dos processos de <i>spray drying</i> , <i>Drais</i> e extrusora	68

	Pag.
3.3.4 Etapa 3D – Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5; 5 e 7% de argila	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 Etapa 2 - Avaliação da Estabilidade Térmica da Argila Organofílica ..	71
4.2 Etapa 2 - Análise dos resultados de Difração de Raios-X	73
4.3 Etapa 2 - Microscopia eletrônica de varredura do pó concentrado de EVA/OMMT	76
4.4 Etapa 2 - Microscopia eletrônica de transmissão do filme de LDPE-EVA/OMMT	79
4.5 Etapa 2 - Análise termogravimétrica dos filmes de LDPE-EVA/OMMT	82
4.6 Etapa 2 - Análise dinâmico-mecânica dos filmes de LDPE-EVA/OMMT	84
4.7 Etapa 2 - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes de LDPE-EVA/OMMT	87
4.8 Etapa 2 - Permeabilidade a O ₂	89
4.9 Etapa 3A - Análise dos resultados de Difração de Raios-X dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de <i>spray drying</i> , Drais e mistura em extrusora	91
4.10 Etapa 3A - Análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de <i>spray drying</i> , Drais e mistura em extrusora	96
4.11 Etapa 3B - Determinação do índice de fluidez (MFI)	102
4.12 Etapa 3B - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos	103
4.13 Etapa 3B - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos	106
4.14 Etapa 3B - Análise dinâmico-mecânica dos filmes dos nanocompósitos	117
4.15 Etapa 3B - Microscopia óptica confocal de varredura a laser	127

	Pag.
4.16 Etapa 3B - Microscopia eletrônica de transmissão dos filmes dos nanocompósitos	133
4.17 Etapa 3B – Difração de raios-X dos nanocompósitos	175
4.18 Etapa 3B – Propriedades de transporte de gases dos nanocompósitos	182
4.19 Etapa 3C - Análise dos resultados de Difração de Raios-X dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de <i>spray drying</i> , Drais e mistura em extrusora	191
4.20 Etapa 3C - Análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de <i>spray drying</i> , Drais e mistura em extrusora na concentração 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA/OMMT	200
4.21 Etapa 3C - Microscopia eletrônica de varredura dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i>	203
4.22 Etapa 3C – Microanálise de raios-X durante a microscopia eletrônica de varredura dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i>	210
4.23 Etapa 3D - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	215
4.24 Etapa 3D - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	218
4.25 Etapa 3D - Análise dinâmico-mecânica dos filmes dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	221
4.26 Etapa 3D - Microscopia óptica confocal de varredura a laser dos filmes dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	233
4.27 Etapa 3D - Microscopia eletrônica de transmissão dos filmes dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	236
4.28 Etapa 3D – Difração de raios-X dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	257

	Pag.
4.29 Etapa 3D – Propriedades de transporte de gases dos nanocompósitos de <i>spray drying</i> com 19%VA	263
4.30 Etapa 3D – Tingimento das amostras de TEM com tetróxido de rutênio	268
4.31 Etapa 3D – Microscopia de Força Atômica (AFM)	275
5 CONCLUSÕES	285
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	291
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	293
8 APÊNDICES	307

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 3.1 Composição dos filmes obtidos na etapa 3B	64
Tabela 3.2 Composição dos filmes obtidos na etapa 3D	70
Tabela 4.1 Temperatura de início de decomposição térmica, temperatura de máxima perda de massa e percentual de resíduo dos filmes obtidos após a Etapa 2: Blenda LDPE/EVA, Nanocompósito C e Nanocompósito S	83
Tabela 4.2 Temperaturas de fusão (T_m) no primeiro e segundo aquecimentos e a temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento	89
Tabela 4.3 Dados de espessura, área e pressão do ensaio de permeabilidade	90
Tabela 4.4 Taxa de permeação e permeabilidade calculada	91
Tabela 4.5 Valores dos espaçamentos basais da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos	94
Tabela 4.6 Temperaturas de início de decomposição térmica, máxima perda de massa e teor de resíduo dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos após a Etapa 3A: <i>spray drying</i> (SD), Drais (DS) e extrusora (EX); variando o %VA no EVA	100
Tabela 4.7 Resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT após a Etapa 3A: <i>spray drying</i> (SD), Drais (DS) e extrusora (EX); variando o %VA no EVA	101
Tabela 4.8 Índice de fluidez (MFI) das resinas utilizadas na Etapa 3B	102
Tabela 4.9 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos após a Etapa 3B	104
Tabela 4.10 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de <i>spray drying</i> , obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c)	107

	Pag.
Tabela 4.11 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de Drais, obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c)	108
Tabela 4.12 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de extrusora, obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c)	109
Tabela 4.13 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de <i>spray drying</i> , obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B	112
Tabela 4.14 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de Drais obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B	113
Tabela 4.15 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de extrusora, obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B	114
Tabela 4.16 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de <i>spray drying</i> após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda	120

	Pag.
Tabela 4.17 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de Drais após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda	121
Tabela 4.18 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de extrusora após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda	122
Tabela 4.19 Medida de rugosidade R_a (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos após a etapa 3B	132
Tabela 4.20 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.74	176
Tabela 4.21 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.75	177
Tabela 4.22 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.76	178
Tabela 4.23 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.77	179
Tabela 4.24 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.78	180
Tabela 4.25 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.79	181
Tabela 4.26 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de <i>spray drying</i> após a etapa 3B	182
Tabela 4.27 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de Drais após a etapa 3B	183

	Pag.
Tabela 4.28 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de extrusora após a etapa 3B	184
Tabela 4.29 Valores dos espaçamentos basais da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 3:1, 1:1 e 1:3 em massa, obtidos pelos diversos processamentos	199
Tabela 4.30 Temperaturas de início de decomposição térmica, máxima perda de massa e teor de resíduo dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos após a Etapa 3C: <i>spray drying</i> , Drais e extrusora; variando o %VA no EVA e a proporção em massa de EVA/OMMT	201
Tabela 4.31 Resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT após a Etapa 3C: <i>spray drying</i> , Drais e extrusora; variando o %VA no EVA e a proporção em massa de EVA/OMMT	202
Tabela 4.32 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos após a Etapa 3D	216
Tabela 4.33 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de <i>spray drying</i> , obtidos após a Etapa 3D, com os valores da temperatura de cristalização (T_c) (LLDPE e EVA), temperatura de fusão cristalina (T_m) (LLDPE), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) (LLDPE e EVA) e o grau de cristalinidade (X_c) ...	219
Tabela 4.34 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de <i>spray drying</i> após a etapa 3D; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda	222
Tabela 4.35 Medida de rugosidade R_a (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos após a etapa 3D	235

	Pag.
Tabela 4.36 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.138	258
Tabela 4.37 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.139	260
Tabela 4.38 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.140	262
Tabela 4.39 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de <i>spray drying</i> após a etapa 3B.....	263

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Mecanismo de quebra dos tactóides de argila e da separação de partículas pela ação do fluxo cisalhante e da difusão das cadeias poliméricas [7]	9
Figura 2.2 Estrutura dos silicatos 2:1 e da flexibilidade das lamelas [6, 8]	10
Figura 2.3 Representação dos três tipos de morfologias obtidas ao final das etapas de processamento de certo sistema polímero/argila [6] ...	12
Figura 2.4 Imagem do atomizador e do <i>spray</i> do fluido já misturado com ar [15]	14
Figura 2.5 Ilustração do funcionamento básico de um <i>spray dryer</i> (extraído do manual do equipamento Mini Spray Dryer B-290 do fabricante Büchi [16])	15
Figura 2.6 Ilustração da estrutura química do mero e representação esquemática do LDPE [17]	17
Figura 2.7 Ilustração da estrutura química do mero e representação esquemática do EVA [28]	18
Figura 2.8 Ilustração da deformação de gotas em fluxo cisalhante uniforme (a) e em campos de fluxo hiperbólicos planos, sendo α o ângulo de orientação, B e L são a largura e o comprimento do esferoide [33]	21
Figura 2.9 Modelo do caminho difusional de um penetrante através de um nanocompósito de alta razão de aspecto (por exemplo, uma argila)	25
Figura 2.10 Morfologias obtidas através da aplicação do método de <i>spray drying</i> ([75-81] apud [74])	32
Figura 2.11 Diagrama esquemático da preparação de nanopartículas de silicone elastomérico (S-ENP) e nanocompósitos de poliamida 6/S-ENPC [84]	33
Figura 3.1 Fluxograma geral das etapas realizadas durante o trabalho...	38
Figura 3.2 Imagens do <i>Spray Dryer B-290 Advanced</i> (a) e seus acessórios: Desumidificador B-296 (b), <i>Inert Loop</i> B-295 (c) e Coluna de Adsorção (d)	40

	Pag.
Figura 3.3 Solução resultante de EVA/argila	49
Figura 3.4 Partículas obtidas no frasco coletor (a), partículas retidas na parede do ciclone (b), casca de partículas aglomeradas no cilindro principal (c)	50
Figura 3.5 Fotografia do pó concentrado de EVA-argila obtido pelo processo de <i>spray drying</i> (proporção 1:1 em massa)	51
Figura 3.6 Perfil de rosca utilizado no processamento através da mistura no estado fundido em uma mini-extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo MT19TC	52
Figura 3.7 Célula de permeação construída no laboratório de permeação e sorção do DEMa-UFSCar	55
Figura 3.8 Ilustração do sistema de permeabilidade a gás [96]	67
Figura 4.1 Análise termogravimétrica da argila organofílica <i>Cloisite</i> [®] 20A. O gráfico vermelho representa o percentual de perda de massa e o gráfico azul representa a primeira derivada dos resultados de perda de massa	71
Figura 4.2 Difratoograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) da OMMT	
Figura 4.3 Difratoograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) do pó concentrado de EVA/OMMT (na concentração 1:1) obtido pelo processo de <i>spray drying</i>	73
Figura 4.4 Difratoograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) da OMMT e do nanocompósito	75
Figura 4.5 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> (1000x - escala = 100 μm)	76
Figura 4.6 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> (1500x - escala = 50 μm)	77
Figura 4.7 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> (3000x - escala = 40 μm)	77

	Pag.
Figura 4.8 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> (6000x - escala = 20 μ m)	78
Figura 4.9 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (31000x - escala = 500 nm)	79
Figura 4.10 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (19500x - escala = 500 nm)	80
Figura 4.11 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (25000x - escala = 1000 nm)	80
Figura 4.12 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (53000x - escala = 200 nm)	81
Figura 4.13 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 2: Blenda LDPE/EVA (gráfico azul), Nanocompósito C (gráfico vermelho) e Nanocompósito S (gráfico verde)	83
Figura 4.14 Módulo de perda obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2	85
Figura 4.15 Módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2	85
Figura 4.16 Tan delta obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2	86
Figura 4.17 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao 1º ciclo de aquecimento	87
Figura 4.18 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao ciclo de resfriamento	88
Figura 4.19 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao 2º ciclo de aquecimento	88

	Pag.
Figura 4.20 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos	92
Figura 4.21 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos, em escala maior .	93
Figura 4.22 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de <i>spray drying</i> (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	96
Figura 4.23 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de <i>spray drying</i> (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	97
Figura 4.24 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	97
Figura 4.25 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	98
Figura 4.26 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	98
Figura 4.27 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A	99
Figura 4.28 Gráfico comparando o percentual da fase etileno do EVA com os valores de entalpia de fusão cristalina para os seguintes materiais 100% cristalinos: polietileno (PE), EVA's com 32, 38 e 44%VA (pontos azuis)	111

	Pag.
Figura 4.29 Análise da variação do grau de cristalinidade em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila)	115
Figura 4.30 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's	117
Figura 4.31 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's	118
Figura 4.32 Tan delta ($\tan \delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's	118
Figura 4.33 Análise da variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila) (escala de T_g invertida)	123
Figura 4.34 Micrografia (Confocal) da amostra 1 de LLDPE (MFI 0,7) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: R_p , R_v , R_z , R_c , R_t , R_a e R_q (em μm)	128
Figura 4.35 Micrografia (Confocal) da amostra 2 de LLDPE LF0720 (MFI 1,5) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: R_p , R_v , R_z , R_c , R_t , R_a e R_q (em μm)	129
Figura 4.36 Micrografia (Confocal) da amostra 3 de LLDPE (MFI 29) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: R_p , R_v , R_z , R_c , R_t , R_a e R_q (em μm)	130

	Pag.
Figura 4.37 Micrografias (TEM) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	135
Figura 4.38 Micrografias (TEM) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	136
Figura 4.39 Micrografias (TEM) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	137
Figura 4.40 Micrografias (TEM) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	138
Figura 4.41 Micrografias (TEM) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	140
Figura 4.42 Micrografias (TEM) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	141

Figura 4.43	Micrografias (TEM) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 11500x; escala = 1000 nm; c) 15000x; escala = 500 nm; d) 19500x; escala = 1000 nm; e) 25000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	142
Figura 4.44	Micrografias (TEM) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	143
Figura 4.45	Micrografias (TEM) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	144
Figura 4.46	Micrografias (TEM) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	145
Figura 4.47	Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm	146
Figura 4.48	Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	147

	Pag.
Figura 4.49 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	148
Figura 4.50 Micrografias (TEM) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	150
Figura 4.51 Micrografias (TEM) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	151
Figura 4.52 Micrografias (TEM) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	152
Figura 4.53 Micrografias (TEM) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	153
Figura 4.54 Micrografias (TEM) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm	154

	Pag.
Figura 4.55 Micrografias (TEM) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	155
Figura 4.56 Micrografias (TEM) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	156
Figura 4.57 Micrografias (TEM) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	157
Figura 4.58 Micrografias (TEM) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	158
Figura 4.59 Micrografias (TEM) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	159
Figura 4.60 Micrografias (TEM) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	160

	Pag.
Figura 4.61 Micrografias (TEM) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	161
Figura 4.62 Micrografias (TEM) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 100 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	162
Figura 4.63 Micrografias (TEM) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	163
Figura 4.64 Micrografias (TEM) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	164
Figura 4.65 Micrografias (TEM) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	165
Figura 4.66 Micrografias (TEM) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	166

Figura 4.67 Micrografias (TEM) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	167
Figura 4.68 Micrografias (TEM) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	168
Figura 4.69 Micrografias (TEM) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	169
Figura 4.70 Micrografias (TEM) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	170
Figura 4.71 Micrografias (TEM) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	171
Figura 4.72 Micrografias (TEM) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm	172

	Pag.
Figura 4.73 Micrografias (TEM) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	173
Figura 4.74 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 0,7) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	176
Figura 4.75 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 0,7) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	177
Figura 4.76 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 1,5) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	178
Figura 4.77 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 1,5) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	179
Figura 4.78 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	180
Figura 4.79 Difratomogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo)	181

	Pag.
Figura 4.80 Análise do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila)	185
Figura 4.81 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo <i>spray drying</i>	186
Figura 4.82 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo Drais	187
Figura 4.83 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo extrusora	188
Figura 4.84 Difratomogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i> para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	192
Figura 4.85 Difratomogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i> para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	192
Figura 4.86 Difratomogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i> para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	193

	Pag.
Figura 4.87 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por <i>spray drying</i> para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	193
Figura 4.88 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	195
Figura 4.89 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	195
Figura 4.90 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	196
Figura 4.91 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	196
Figura 4.92 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	197
Figura 4.93 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	197
Figura 4.94 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)	198

	Pag.
Figura 4.95 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior	198
Figura 4.96 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	204
Figura 4.97 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	205
Figura 4.98 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	206
Figura 4.99 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	207
Figura 4.100 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	208
Figura 4.101 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm	209

	Pag.
Figura 4.102 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT	210
Figura 4.103 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT	211
Figura 4.104 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 8,5%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT	211
Figura 4.105 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT	212
Figura 4.106 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT	212
Figura 4.107 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT	213
Figura 4.106 Recurso <i>Line</i> da Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de <i>spray drying</i> , com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT	214
Figura 4.107 Curvas de TGA dos pós concentrados de <i>spray drying</i> obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D	216
Figura 4.108 Curvas de TGA dos pós concentrados de <i>spray drying</i> obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D	217

	Pag.
Figura 4.109 Curvas de TGA dos pós concentrados de spray drying obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D	217
Figura 4.110 Gráfico dos resultados de grau de cristalinidade em função do %EVA teórico presente nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração presente na Tabela 4.33)	220
Figura 4.111 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	223
Figura 4.112 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 2,9%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	224
Figura 4.113 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 4,2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	225
Figura 4.114 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 6%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	226

	Pag.
Figura 4.115 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 8,8%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	227
Figura 4.116 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 12,7%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	228
Figura 4.117 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 17,9%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	229
Figura 4.118 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 26,7%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	230
Figura 4.119 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 38,2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34)	231
Figura 4.120 Micrografias (Confocal) dos filmes de nanocompósitos, conforme identificação numérica da tabela 4.35 (Imagem a laser e óptica; aumento de 50x; escala = 50 μ m)	232

Figura 4.121 Micrografias (TEM) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 2%EVA teórico e 0,4%VA teórico final	237
Figura 4.122 Micrografias (TEM) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	238
Figura 4.123 Micrografias (TEM) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 2,9%EVA teórico e 0,6%VA teórico final	239
Figura 4.124 Micrografias (TEM) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	240
Figura 4.125 Micrografias (TEM) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 4,2%EVA teórico e 0,8%VA teórico final	241

	Pag.
Figura 4.126 Micrografias (TEM) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	242
Figura 4.127 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 6%EVA teórico e 1,1%VA teórico final	244
Figura 4.128 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	245
Figura 4.129 Micrografias (TEM) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm; 8,8%EVA teórico e 1,7%VA teórico final	246
Figura 4.130 Micrografias (TEM) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse	247

Figura 4.131 Micrografias (TEM) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 12,7%EVA teórico e 2,4%VA teórico final	248
Figura 4.132 Micrografias (TEM) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	249
Figura 4.133 Micrografias (TEM) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 17,9%EVA teórico e 3,4%VA teórico final	250
Figura 4.134 Micrografias (TEM) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	252
Figura 4.135 Micrografias (TEM) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 26,3%EVA teórico e 5,0%VA teórico final	253

	Pag.
Figura 4.136 Micrografias (TEM) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	254
Figura 4.137 Micrografias (TEM) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 38,2%EVA teórico e 7,3%VA teórico final	255
Figura 4.138 Micrografias (TEM) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse	256
Figura 4.138 Difratogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (1:3 em massa) obtido por <i>spray drying</i> com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%	258
Figura 4.139 Difratogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (1:1 em massa) obtido por <i>spray drying</i> com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%	259
Figura 4.140 Difratogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (3:1 em massa) obtido por <i>spray drying</i> com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%	260

	Pag.
Figura 4.141 Gráfico dos resultados de permeabilidade a oxigênio (P_{O_2}) ordenados em função do aumento do %EVA nos filmes brancos de LLDPE-EVA (pontos azuis) e dos nanocompósitos (pontos vermelhos) de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por <i>spray drying</i> (identificados com por números, conforme a Tabela 4.39)	264
Figuras 4.142 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 9 e 22 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	269
Figuras 4.143 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 23 e 24 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	270
Figuras 4.144 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 25 e 27 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	271
Figuras 4.145 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 28 e 29 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	272
Figuras 4.146 Micrografias (TEM) do nanocompósito 26 obtido após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	273
Figuras 4.147 Micrografias (TEM) do nanocompósito 26 obtido após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4	274
Figura 4.148 Esquema representativo do sinal <i>Peak Force</i> e sua separação e interpretação nos diversos sinais que a técnica oferece: módulo (<i>DMT Modulus</i>), adesão, deformação e dissipação	275
Figura 4.149 Resultados de topografia AFM para as amostras 27 (concentrado com 1:3 EVA/OMMT; 2%EVA; 3,5%OMMT) e 26 (concentrado com 3:1 EVA/OMMT; 38,2%EVA; 7%OMMT) dos nanocompósitos de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA) (largura das imagens = 10 μm)	276
Figura 4.150 Resultados de log do módulo AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de <i>spray drying</i> (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (<i>LogDTM Modulus</i> ; largura das imagens = 10 μm e 1 μm)	277

	Pag.
Figura 4.152 Resultados de AFM para as amostras 9 e 22: topografia, fase, <i>peak force error</i> , adesão, deformação e dissipação	279
Figura 4.153 Resultados de AFM para as amostras 23 e 24: topografia, fase, <i>peak force error</i> , adesão, deformação e dissipação	280
Figura 4.154 Resultados de AFM para as amostras 25 e 27: topografia, fase, <i>peak force error</i> , adesão, deformação e dissipação	281
Figura 4.155 Resultados de AFM para as amostras 28 e 29: topografia, fase, <i>peak force error</i> , adesão, deformação e dissipação	282
Figura 4.156 Resultados de AFM para a amostra 26: topografia, fase, <i>peak force error</i> , adesão, deformação e dissipação	283

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- AFM - Microscopia de Força Atômica
ASTM - American Society for Testing and Materials
DMA - análise dinâmico-mecânica
DSC - calorimetria exploratória diferencial
EVA - copolímero de etileno-acetato de vinila
EVOH - copolímero etileno-álcool vinílico
HDPE - polietileno de alta densidade
LDPE - polietileno de baixa densidade
LLDPE - polietileno linear de baixa densidade
MFI - índice de fluidez
OMMT - argila montmorilonita organofílica
PC - policarbonato
PE - polietileno
PET - poli(tereftalato de etileno)
PP - polipropileno
PVA - poli(acetato de vinila)
PVAI ou PVOH - poli(álcool vinílico)
SEM - Microscopia Eletrônica de Varredura
 T_c - temperatura de cristalização
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA - Análise Termogravimétrica
 T_g - temperatura de transição vítrea
 T_m - temperatura de fusão cristalina
WAXD - difração de raios-X de alto ângulo
 X_c – grau de cristalinidade
XRD - Difração de raios-X

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Os polímeros tornaram-se uma importante classe dos materiais devido à sua facilidade de processamento aliada às características específicas tais como leveza, boas propriedades mecânicas, custo relativamente baixo, possibilidade de reciclagem, dentre outras. Diversos setores da indústria buscam por materiais poliméricos capazes de atender a novos tipos de aplicações e novos patamares de desempenho, impulsionando a busca por materiais com propriedades avançadas, além daquelas obtidas em polímeros tradicionais. A obtenção de compostos poliméricos tem permitido atender a uma grande parte dessas necessidades, através da mistura de um polímero puro com aditivos dos mais diversos tipos (cargas de enchimento, cargas reforçantes, plastificantes, lubrificantes, estabilizantes, pigmentos, entre outros) e blendas poliméricas (obtidas pela mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, com o uso em aplicações que requerem propriedades complementares) em quantidades harmonicamente balanceadas com as necessidades de alteração das suas características e propriedades finais e com a viabilidade econômica do produto final.

Estudos específicos buscam a obtenção de compósitos poliméricos, ou seja, uma combinação de materiais obtida através de dois ou mais componentes de diferentes classes – um agente reforçante selecionado e uma matriz polimérica compatível – utilizando-se de um método de processamento para alcançar características e propriedades satisfatórias. Uma classe importante desses materiais, que tem sido bastante explorada científica e tecnologicamente nos últimos tempos, é a chamada nanocompósitos poliméricos, ou seja, compósitos onde um de seus componentes (aquele adicionado à matriz polimérica; carga ou agente reforçante; por exemplo, um material inorgânico) apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (<100nm). O material resultante final normalmente apresenta melhorias nas propriedades em comparação ao polímero puro e aos

compósitos convencionais que utilizam cargas ou agentes reforçantes em escala micrométrica. A necessidade de se obter uma boa dispersão e homogeneização de uma carga em um nanocompósito polimérico representa um dos principais desafios tanto das pesquisas quanto dos processos de fabricação.

Nesse contexto, as argilas lamelares são bastante utilizadas, sendo as montmorilonitas organofílicas as mais usuais. Diversos processos de preparação de nanocompósitos polímero-argila têm sido estudados e aplicados, tais como a polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação/esfoliação no estado fundido. Tais estudos buscam ao final a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos, através da obtenção de estruturas onde as lamelas de argila estejam intercaladas pelas cadeias poliméricas ou totalmente esfoliadas, ou seja, as camadas lamelares estão completamente separadas pelo material polimérico, formando um nanocompósito delaminado ou esfoliado. Essa busca para atingir a esfoliação, dispersão e homogeneização de um nanocompósito polimérico representa um dos principais desafios tanto das pesquisas quanto dos processos de fabricação, pois as nanopartículas apresentam uma forte tendência de se aglomerar durante o processamento, necessitando não só de compatibilizantes, mas de estudos aprofundados das interações entre as fases presentes e as características específicas do sistema em estudo.

Estudos da modificação orgânica da superfície das argilas hidrofílicas com íons alquilamônio apresentam resultados interessantes no alcance da esfoliação das lamelas de argila, quando a matriz polimérica é polar, por exemplo as poliamidas. Porém, para matrizes poliméricas apolares, como as poliolefinas, as dificuldades aumentam devido a característica hidrofóbica dos polímeros e a baixa interação com a superfície dos argilominerais. Na maioria dos casos, apenas a mistura do polímero com a argila no estado fundido não permite a obtenção de resultados satisfatórios e a utilização de agentes compatibilizantes e utilização de resinas poliméricas modificadas com grupos polares são objeto de recentes pesquisas na área, porém os resultados ainda não solucionaram totalmente o problema. Nos processos de preparação de

nanocompósitos por polimerização *in situ* e intercalação em solução (ou intercalação em suspensão), existe a tendência de ocorrer re-ordenamento das camadas de argila, dificultando a obtenção da esfoliação nas etapas posteriores de processamento. Nesse sentido, a utilização da técnica de *spray drying* após os processos de intercalação em suspensão pode representar uma nova alternativa para solucionar o problema da aglomeração e re-ordenamento das camadas de argila, facilitando a obtenção de estruturas esfoliadas.

1.2 Objetivos

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com argilas montmorilonitas organofílicas (OMMT), utilizando concentrados de EVA-OMMT obtidos por *spray drying*, Drais e extrusão, realizando a sua caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases.

Como objetivos específicos desse trabalho, têm-se:

- a) Estudo de uma nova técnica a ser testada para a obtenção de nanocompósitos de OMMT em matrizes poliméricas baseada no uso do processo de *spray drying* para produzir nanocompósitos com elevado teor de OMMT;
- b) Estudo do processo de intercalação em suspensão e processamento por *spray drying*, buscando incorporar os pós obtidos por essa técnica em matrizes polares e apolares;
- c) Produção de filmes de nanocompósitos poliméricos de OMMT utilizando diferentes métodos de obtenção através da mistura no estado fundido por Drais e extrusora, comparando com os filmes produzidos com o pó concentrado de polímero/OMMT obtidos pelo processo de *spray drying*, com o propósito de realizar a caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases.

1.3 Justificativas e originalidade da proposta

O desenvolvimento de nanocompósitos para aplicação nos mais diversos setores é de grande interesse acadêmico e industrial. A obtenção de nanocompósitos que aliam as consagradas características dos polímeros para aplicação, por exemplo, na indústria de embalagens (agroquímicos, limpeza, farmacêuticos, higiene pessoal, cosméticos, alimentos, refrigerantes, isotônicos, sucos, chás, óleos comestíveis, águas minerais, destilados, dentre outros) com as características peculiares das argilas podem melhorar as propriedades de transporte de gases, de extrema importância para as aplicações apresentadas. Dentre as características das argilas, a sua alta razão de aspecto e a impermeabilidade a um penetrante tornam o processo de difusão mais lento devido a introdução de um fator de tortuosidade alto e a permeabilidade do nanocompósito será inferior à do polímero puro.

A utilização da técnica de *spray drying* após os processos de intercalação em suspensão representa um novo passo na busca por nanocompósitos poliméricos com estruturas esfoliadas, com a possibilidade futura de melhorar significativamente as propriedades de estabilidade térmica e de barreira a gases em comparação com a matriz polimérica e compósitos convencionais.

Além disso, a técnica de *spray drying* poderá permitir a obtenção de resultados satisfatórios de melhoria das propriedades objeto de estudo, mesmo com a adição de pequenas quantidades de argila, sem alterar significativamente as propriedades básicas do material (reológicas, mecânicas e térmicas) e suas influências no processamento. Esse uso harmônico de pequenas quantidades de aditivos permite um melhor resultado com relação ao custo do material obtido, como resposta à viabilidade econômica exigida pela indústria.

Assim, as contribuições que esse trabalho pretende apresentar são:

- exploração da técnica de *spray drying* como etapa de processamento após os processos de intercalação em suspensão de sistemas polímero/argila;

- pesquisa de uma rota de processamento pela técnica de *spray drying* que leve à dispersão e exfoliação das camadas de argila em matrizes poliméricas;
- caracterização dos pós concentrados obtidos após o processo de *spray drying*, Drais e extrusora e entendimento das estruturas morfológicas formadas nos nanocompósitos;
- caracterização e correlação dos nanocompósitos, obtidos por diferentes métodos de obtenção, com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.1 Nanocompósitos

Um compósito polimérico é uma combinação de materiais obtida através de dois ou mais componentes de diferentes classes – por exemplo, um agente reforçante selecionado e uma matriz compatível – utilizando-se de um método de processamento para alcançar características e propriedades satisfatórias. Os componentes de um compósito não podem se dissolver ou misturar completamente um no outro, mas ainda assim atuar conforme suas características. Os componentes, bem como a interface entre eles, podem ser identificados fisicamente, sendo o comportamento e as propriedades da interface, como a transferência de esforços entre os componentes, que geralmente controlam as propriedades do compósito. Para cada compósito desenvolvido, as propriedades resultantes obtidas não podem ser alcançadas por quaisquer dos componentes agindo isoladamente [1, 2].

Um nanocompósito polimérico é um compósito onde um de seus componentes (em geral aquele componente que é adicionado à matriz polimérica; tal qual o agente reforçante; por exemplo, um material inorgânico) apresenta pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (<100nm). As nanopartículas podem ser de diversos formatos (esféricas, lamelares, fibrilares, tubulares, dentre outras). Características tais como elevada razão de aspecto (ou fator de forma) e a sua influência na capacidade de reforçamento do compósito, principalmente devido ao aumento da área superficial das nanopartículas e da combinação adequada entre as fases permitindo a transferência de esforços na interface de contato é objeto de estudo de muitas pesquisas, pois o material resultante final normalmente apresenta aumento nas propriedades mecânicas, de permeabilidade, de retardância à chama, de processabilidade e de estabilidade térmica em comparação ao polímero puro e aos compósitos convencionais (cujas

partículas apresentam dimensões em escalas micrométricas e/ou macrométricas) [3, 4].

Existem diversos materiais inorgânicos usados como cargas em materiais poliméricos, tais como: talco, mica, sílica, carbono, argila, carbonato de cálcio, dentre outras. Argilas lamelares são bastante utilizadas, sendo as montmorilonitas organofílicas as mais usuais. Diversos processos de preparação desses nanocompósitos polímero-argila têm sido estudados e aplicados [5], tais como a polimerização *in situ* (argila dispersa no monômero, antes da reação de polimerização; a formação do polímero pode ocorrer entre as camadas intercaladas [6]), intercalação em solução (argila dispersa em solvente, com a posterior adição de uma solução do polímero dissolvido) e intercalação/esfoliação no estado fundido (polímero processado no estado fundido juntamente com a argila).

Tais estudos buscam ao final a melhoria das propriedades dos materiais poliméricos, através da obtenção de estruturas onde as lamelas de argila estejam intercaladas pelas cadeias poliméricas ou totalmente esfoliadas, ou seja, as camadas lamelares estão completamente separadas pelo material polimérico, formando um nanocompósito delaminado ou esfoliado. Essa necessidade de atingir a esfoliação, dispersão e homogeneização de um nanocompósito polimérico representa um dos principais desafios tanto das pesquisas quanto dos processos de fabricação, pois as nanopartículas apresentam uma forte tendência de se aglomerar durante o processamento, necessitando não só de compatibilizantes, mas de estudos aprofundados das interações entre as fases presentes e as características específicas do sistema em estudo.

Na preparação de nanocompósitos pela intercalação no estado fundido, a quebra dos tactóides de argila em estruturas menores é auxiliada pela aplicação de tensão de cisalhamento durante o processamento. Ao longo do processo no estado fundido, essas estruturas menores em forma de pilhas são dispersas pela matriz polimérica fundida. Dependendo da afinidade entre o polímero e a argila, da característica polar ou apolar de cada um e do tempo de processamento, a separação da argila em camadas individuais poderia ser

obtida pelo cisalhamento em conjunto com a difusão das cadeias poliméricas nas galerias. Esse mecanismo pode ser visualizado de forma mais simples na Figura 2.1.

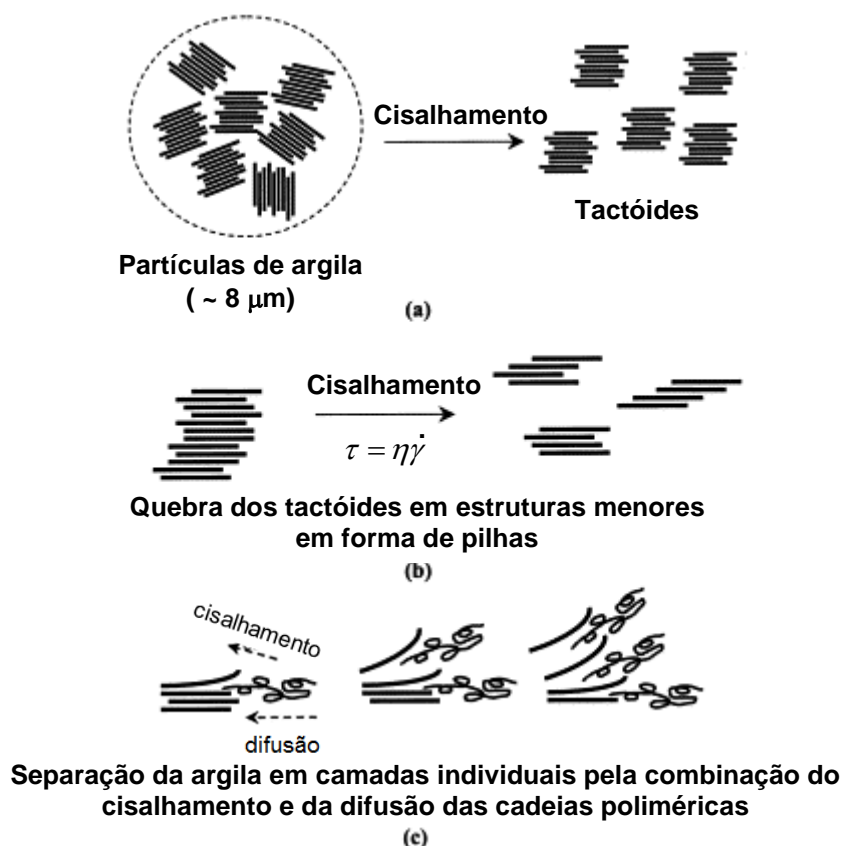


Figura 2.1 Mecanismo de quebra dos tactóides de argila e da separação de partículas pela ação do fluxo cisalhante e da difusão das cadeias poliméricas [7].

2.1.2 Argilominerais e nanocompósitos polímero/argila

Os argilominerais normalmente apresentam uma estrutura em camadas compostas de alumino-silicatos hidratados, com camadas de espessura de cerca de 1nm e as outras dimensões podendo variar de 30nm a vários micrômetros. Um exemplo do tipo de estrutura cristalina dos silicatos seria a 2:1 constituída por duas camadas principais, uma octaédrica central (de alumina ou magnésia) unida a duas camadas tetraédricas externas de sílica nas extremidades. Os íons oxigênio pertencem tanto a camada octaédrica

quanto a tetraédrica (Figura 2.2). Os átomos de Si^{+4} nas posições tetraédricas são substituídos por Al^{+3} e os átomos de Al^{+3} nas posições octaédricas por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , o que causa uma deficiência de carga na estrutura cristalina e conseqüentemente um potencial negativo na superfície da argila. Esse potencial é compensado pela adsorção de cátions na superfície que, uma vez hidratados, podem ser trocados por sais orgânicos, como por exemplo, sais de amônio quaternário, tornando a superfície da argila organofílica. A quantidade total de cátions adsorvidos na argila é chamada de capacidade de troca de cátions (CTC).

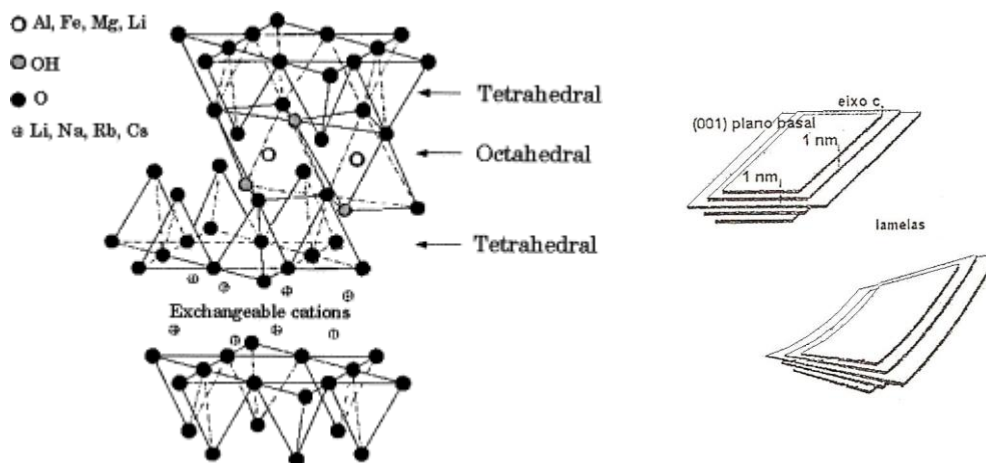


Figura 2.2 Estrutura dos silicatos 2:1 e da flexibilidade das lamelas [6, 8].

Desses argilominerais, as argilas lamelares montmorilonitas organofílicas são bastante utilizadas em pesquisas com o objetivo de obter nanocompósitos poliméricos de alto desempenho. Obtida a partir das argilas esmectitas, as montmorilonitas possuem características interessantes, tais como a origem natural, pequena dimensão dos cristais, elevada razão de aspecto (50-1000), elevada rigidez (módulo de elasticidade em torno de 178 GPa) [9,10] e elevada CTC (o que permite caracterizar o grau de substituição isomórfica [6, 11]). Na busca pela compatibilidade com polímeros hidrofóbicos, estudos têm modificado a superfície da argila pela troca de cátions hidratados por cátions orgânicos para diminuir a energia superficial e aumentar a distância entre camadas [12], facilitando o processo de intercalação no estado fundido,

dependendo de certas características do sal orgânico utilizado (natureza química, polaridade, comprimento de cadeia [13]). Nas esmectitas, a CTC está entre 80 e 150 meq/100g, superior ao encontrado em outros argilominerais que apresentam CTC menores que 40 meq/100g.

Devido ao caráter hidrofílico, os argilominerais podem ser dispersos facilmente em soluções aquosas. Assim, para processos de preparação desses nanocompósitos polímero-argila por intercalação em suspensão, existe a possibilidade de utilizar polímeros hidrossolúveis, como por exemplo poli (álcool vinílico) (PVOH), ou ionômeros hidrossolúveis, para obter misturas aquosas de polímero e argila. Também é possível utilizar um solvente orgânico polar, que irá dissolver um polímero, por exemplo policarbonato (PC), que então adsorve as camadas do silicato expandidas. Com a evaporação do solvente, as camadas reagrupam formando uma estrutura intercalada [4, 5]. Porém, tanto nos processos de preparação de nanocompósitos por intercalação em suspensão como por polimerização *in situ*, existe a tendência de ocorrer reordenamento das camadas de argila, dificultando a obtenção da esfoliação nas etapas posteriores de processamento.

Três tipos de morfologias podem ser obtidas ao final das etapas de processamento de certo sistema polímero/argila. Quando não ocorre a intercalação do polímero entre as camadas do silicato, obtém-se uma estrutura semelhante a um compósito convencional ou microcompósito. Tal estrutura não apresenta melhorias significantes ou nenhuma melhoria nas propriedades pesquisadas. Quando uma ou mais cadeias poliméricas estendidas do polímero intercalam-se entre as lamelas da argila provocando um aumento da distância entre elas, porém mantendo ainda certa organização lamelar, obtém-se uma estrutura chamada nanocompósito intercalado. Uma terceira estrutura é chamada de nanocompósito esfoliado, onde as lamelas da argila estão completamente separadas e dispersas, sem a existência de organização/ordenamento lamelar (regularidade estrutural das camadas de argila). Esses três tipos de resultados estão representados na Figura 2.3.

Normalmente, as técnicas de difração de raios-X de alto ângulo (WAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) são utilizadas para caracterizar

a estrutura de nanocompósitos polímero/argila. Nas medições de WAXS, é possível detectar o afastamento das lamelas de argila pelas cadeias poliméricas pela medição do deslocamento do pico característico da argila (001) para ângulos menores (devido ao aumento do espaçamento basal), permitindo acompanhar a mudança estrutural de microcompósito de fases separadas para nanocompósitos intercalados. Também é possível detectar indícios da obtenção de um nanocompósito esfoliado, se os picos referentes ao espaçamento basal das lamelas desaparecerem do difratograma, representando a perda da regularidade estrutural das camadas de argila. Porém, apenas o resultado de WAXS não garante a obtenção do nanocompósito esfoliado, mesmo porque argila pode estar diluída na matriz polimérica provocando um alargamento do pico característico. Assim, a microscopia eletrônica de transmissão é a melhor maneira qualitativa de se determinar a morfologia de um nanocompósito polímero/argila, pela observação por imagem da estrutura e do grau da intercalação ou esfoliação das lamelas de argila.

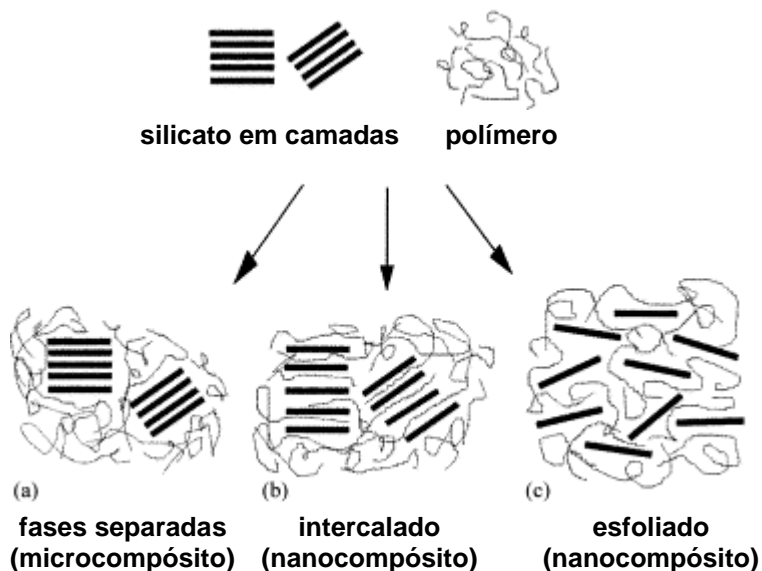


Figura 2.3 Representação dos três tipos de morfologias obtidas ao final das etapas de processamento de certo sistema polímero/argila [6].

A busca para atingir a esfoliação, dispersão e homogeneização de um nanocompósito polimérico representa um dos principais desafios tanto das pesquisas quanto dos processos de fabricação, pois as nanopartículas apresentam uma forte tendência de se aglomerar durante o processamento, necessitando não só de compatibilizantes, mas de estudos aprofundados das interações entre as fases presentes e as características específicas do sistema em estudo. Estudos da modificação orgânica da superfície das argilas hidrofílicas com íons alquilamônio apresentam resultados interessantes no alcance da esfoliação das lamelas de argila, quando a matriz polimérica é polar, por exemplo as poliamidas. Porém, para matrizes poliméricas apolares, como as poliolefinas, as dificuldades aumentam devido a característica hidrofóbica dos polímeros e a baixa interação com a superfície dos argilominerais. Na maioria dos casos, apenas a mistura do polímero com a argila no estado fundido não permite a obtenção de resultados satisfatórios e a utilização de agentes compatibilizantes e a utilização de resinas poliméricas modificadas com grupos polares são objeto de recentes pesquisas na área, porém os resultados ainda não solucionaram totalmente o problema. Nos processos de preparação de nanocompósitos por polimerização *in situ* e intercalação em solução (ou intercalação em suspensão), existe a tendência de ocorrer reordenamento das camadas de argila, dificultando a obtenção da esfoliação nas etapas posteriores de processamento. Nesse sentido, a utilização da técnica de *spray drying* após os processos de intercalação em suspensão pode representar uma nova alternativa para solucionar o problema de aglomeração das partículas, facilitando a obtenção de estruturas esfoliadas.

2.1.3 *Spray drying*

Spray drying é uma técnica amplamente usada para secar soluções ou suspensões aquosas ou orgânicas, em diversos setores industriais, como na indústria química, cerâmica, de alimentos, medicamentos e perfumes. De um modo geral, o processo permite a transformação de produtos no estado fluido em partículas, através da secagem por um *spray* (“borrifar”) em um meio

quente o suficiente para permitir a evaporação da umidade. No *spray*, o fluido (um solvente, emulsão, suspensão ou dispersão) é atomizado através da mistura com ar comprimido e lançado em um meio secante, tipicamente ar quente (Figura 2.4). As gotículas do fluido no *spray* passam pelo fluxo de gás quente, ocorrendo a evaporação do solvente e transformando-as em partículas que são recuperadas ao final do processo. Para misturas que utilizam solvente orgânico, utiliza-se nitrogênio ultra puro ao invés de ar, além da necessidade de um sistema especial de retirada do solvente após o processamento. Possíveis aplicações para estudos de novos materiais estão na secagem de pequenas quantidades de materiais orgânicos ou inorgânicos, na obtenção de pós finos, no micro-encapsulamento (secagem do fluido permitindo o envolvimento de partículas sólidas por produtos em solução; exemplo, material orgânico) e no *englobing* (secagem do fluido permitindo o envolvimento de partículas sólidas por outros sólidos) [14].



Figura 2.4 Imagem do atomizador e do *spray* do fluido já misturado com ar [15].

Os equipamentos utilizados nessa técnica são denominados *spray dryers*. O funcionamento básico desse tipo de equipamento pode ser visualizado na Figura 2.5. O processo compreende as seguintes etapas [16]:

- 1-Entrada de ar pelo sistema e aquecimento do ar por resistências elétricas;
- 2-Bombeamento do fluido através de uma bomba peristáltica até o atomizador;

- 3-Atomização através do *spray* do fluido misturado com ar comprimido (como apresentado na Figura 2.4); fluxo de ar quente ao redor do atomizador e ao longo do sistema;
- 4-Evaporação da umidade do material ao longo do cilindro principal;
- 5-Aparato que desenvolve um ciclone que permite a separação das partículas do fluxo de ar;
- 6-Recuperação do material através de um frasco coletor;
- 7-Filtro de ar de saída, que retém as partículas muito finas que não foram separadas do fluxo de ar no ciclone, impedindo a danificação do aspirador;
- 8-Sistema de aspirador que realiza o fluxo de ar pelo sistema.

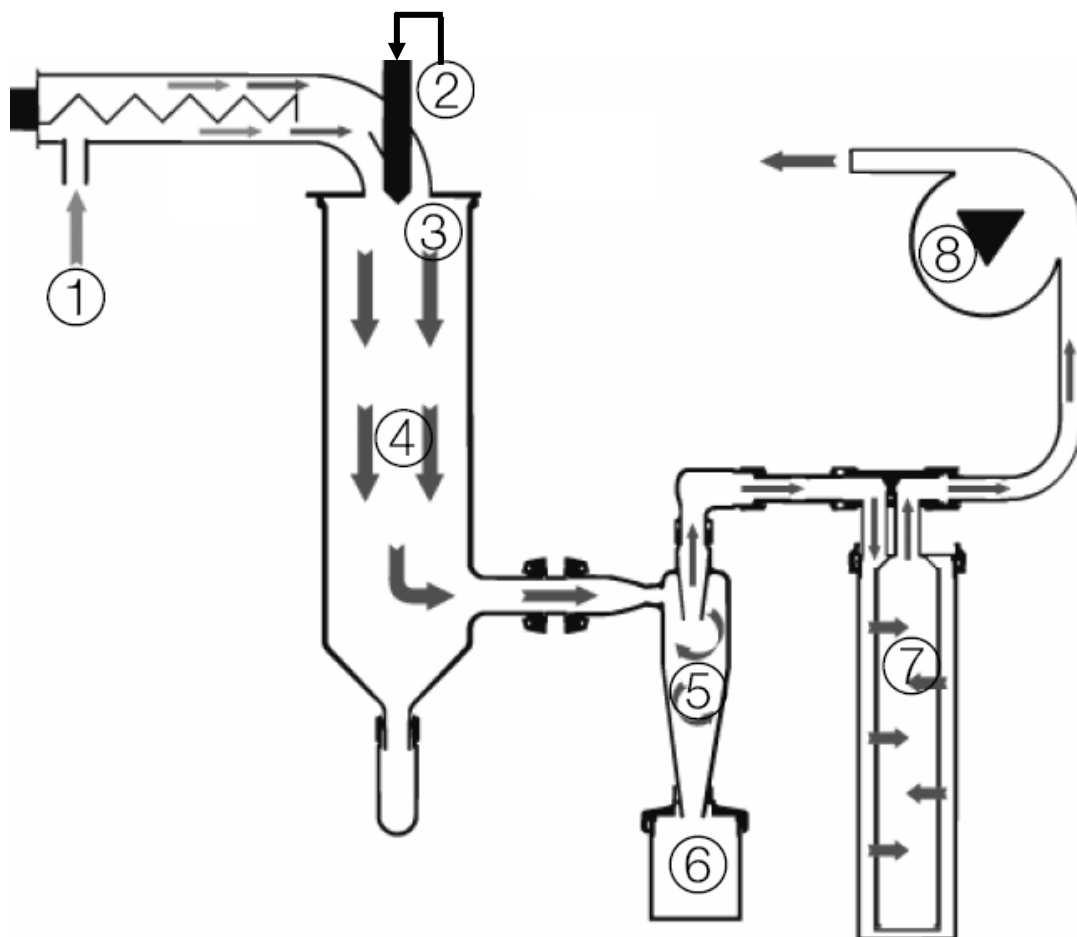


Figura 2.5 Ilustração do funcionamento básico de um *spray dryer* (extraído do manual do equipamento Mini Spray Dryer B-290 do fabricante Büchi [16]).

2.1.4 Polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)

As resinas de polietileno são normalmente classificadas pela sua densidade e estrutura molecular. Existem diferentes processos de obtenção do polietileno (Figura 2.6). Dependendo do método de síntese pode-se obter, entre outros o polietileno de baixa densidade (*Low Density PolyEthylene* LDPE), o polietileno de alta densidade (*High Density PolyEthylene* HDPE) e o polietileno linear de baixa densidade (*Linear Low Density PolyEthylene* LLDPE). O LDPE é um dos primeiros polímeros preparados a partir da polimerização do etileno sob alta pressão e temperatura [17]. É um polímero de cadeia ramificada, que apresenta características ópticas de transparência. A presença de ramificação reduz a capacidade das cadeias para o empacotamento orientado, ou seja, para a formação de cristais. Portanto, os polietilenos mais ramificados são menos densos, menos cristalinos, apresentam menor resistência mecânica, são mais flexíveis e mais permeáveis a vapores e gases. O LDPE, dependendo da redução das ramificações, pode ter um grau de cristalinidade em torno de 50 a 60% e o ponto de fusão entre 104 a 120 °C [18].

A síntese do LDPE é realizada a altas pressões, pelo processo via radicais livres envolvendo um mecanismo reacional onde as ramificações são formadas por rearranjos na cadeia principal do polímero durante a polimerização. As ramificações são de 2 a 8 átomos de carbono, na maioria 4. O LDPE apresenta energia de superfície de 33,1 dyn/cm onde a componente apolar ou dispersiva é predominante, que torna sua superfície extremamente hidrofóbica e, conseqüentemente, de baixa sensibilidade à água. As densidades podem variar de 0,910 a 0,955 g/cm³, comparando-se com 0,960 a 0,970 g/cm³ para uma cadeia linear, isto é, não ramificada. Os homopolímeros produzidos sob as condições de reação em processo comercial geralmente possuem densidades de 0,916 a 0,930 g/cm³. O polietileno é um sólido orgânico de alto peso molecular e quimicamente inerte. À temperatura ambiente não há nenhum solvente para o mesmo, mas solubiliza-se a altas temperaturas em solventes como benzeno, tetracloreto de carbono, xileno e

tolueno. A faixa de temperatura de solubilização é de 60 a 80 °C para os materiais comerciais. O PE apresenta ainda uma grande resistência à ácidos e álcalis [19].



Figura 2.6 Ilustração da estrutura química do mero e representação esquemática do LDPE [17].

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é um copolímero aleatório de etileno que possui de 2 a 10% de uma α -lefina como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. É obtido através da polimerização em solução ou em fase gasosa e apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas do tipo C_2 , C_4 ou C_6 no grupo lateral, dependendo do comonômero utilizado, distribuídas uniformemente por todo o comprimento da cadeia. A densidade encontra-se entre 0,92 e 0,94 g/cm³, enquanto que a temperatura de fusão cristalina está entre 120 e 130 °C [10,20-21]. O tipo de catalizador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização, sendo que catalisadores Ziegler-Natta geram polímeros com ramificações de alto e baixo peso molecular, enquanto catalisadores metalocênicos geram polímeros com distribuição de grupos laterais homogênea e estreita faixa de distribuição de peso molecular [10,20,22-26]. As ramificações de cadeias curtas do LLDPE têm influência sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como rigidez, densidade, grau de cristalinidade, propriedades mecânicas e características de fluxo [27].

2.1.5 Copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA)

Copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) é um copolímero produzido pelo mesmo processo de obtenção do LDPE através da copolimerização de monômeros de etileno e acetato de vinila, possuindo tanto ramificações longas quanto curtas, além de grupos acetato distribuídos de forma aleatória na cadeia polimérica. A estrutura do polímero está representada na Figura 2.7, onde VA indica os grupos de acetato de vinila. A presença desses grupos polares é responsável pela maior polaridade do EVA e maior transparência, quando comparado com LDPE ou LLDPE. As propriedades do material variam com o teor de acetato de vinila (%VA) utilizado na copolimerização, sendo que baixos teores tornam o EVA similar ao LDPE e altos teores permitem que o copolímero obtenha propriedades mais próximas às dos elastômeros. A presença dos grupos acetato de vinila limita a capacidade de cristalização e reduz o módulo de elasticidade do material. A densidade do EVA encontra-se na faixa de 0,92 a 0,94 g/cm³ e sua temperatura de fusão está entre 103 e 110°C [21,28].

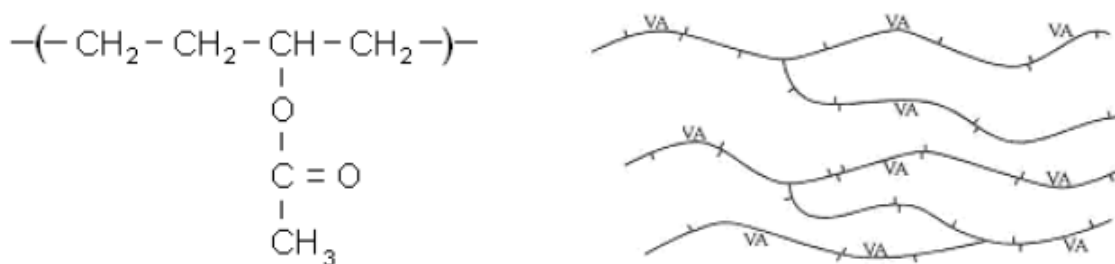


Figura 2.7 Ilustração da estrutura química do mero e representação esquemática do EVA [28].

2.1.6 Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles, onde o componente em menor

quantidade constitui pelo menos 2% em massa da mistura [29]. O método mais simples para obtenção de uma blenda polimérica é a mistura mecânica dos polímeros no estado fundido, o que pode ser feito em uma extrusora, por exemplo envolvendo a combinação de aquecimento e alto cisalhamento. Agentes compatibilizantes são geralmente utilizados na preparação de blends poliméricas (por exemplo, copolímeros em bloco, graftizados ou aleatórios) [29-31].

Quanto ao estado de mistura, as blends poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis. As blends são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular. Nas blends imiscíveis, são observadas duas ou mais fases [29,31]. Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Onde:

- ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura;
- ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura;
- T é a temperatura absoluta;
- ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter três sistemas poliméricos: quando a energia livre for maior que zero ($\Delta G_m > 0$) há a formação de uma blenda imiscível; quando a energia livre for igual a zero ($\Delta G_m = 0$) o sistema estará em equilíbrio dinâmico; e quando a energia livre for menor que zero ($\Delta G_m < 0$) obtém-se uma blenda miscível formando uma única fase. Além disso, para que o sistema seja miscível e estável (sem a segregação de fases), a seguinte relação deve ser obedecida:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

Onde:

- ϕ_i é a fração volumétrica do componente i.

Misturar dois polímeros imiscíveis é um grande problema, pois os materiais resultantes da mistura são dificilmente processados, extrudados ou injetados, além de serem muito quebradiços. Por outro lado, do ponto de vista tecnológico, um sistema é dito compatível quando as propriedades desejadas são atingidas, independente da interação termodinâmica. Assim, mesmo um sistema imiscível pode ser considerado compatível [32].

A escolha de um critério para avaliar a miscibilidade em blendas poliméricas normalmente é baseado na medida de alguma propriedade que mostra a característica de cada componente da blenda. Com relação ao comportamento do polímero na temperatura de transição vítrea (T_g), quando dois polímeros são misturados em uma blenda, cada componente terá sua própria T_g em uma blenda imiscível ou, para uma blenda miscível, o sistema apresentará uma única T_g intermediária às transições dos polímeros individuais. Uma terceira condição, quando a blenda é parcialmente miscível, provoca uma aproximação das temperaturas de transição vítrea dos componentes. Uma limitação desse método está na diferença entre as temperaturas de transição vítrea dos dois polímeros, a qual deve ser de no mínimo 20 °C [29-31].

Quando há uma mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo, um critério para avaliar a miscibilidade pode ser a análise da temperatura de fusão T_m . Se esse sistema for miscível, a T_m da blenda poderá ser mais baixa do que a do componente cristalizável puro [29]. Em sistemas onde é obtida uma blenda de dois polímeros semicristalinos, no sistema imiscível serão detectadas temperaturas de fusão distintas para ambos os componentes e, havendo miscibilidade total dos elementos, será detectada uma única T_m para o sistema em estudo.

Uma maneira de se compreender a morfologia obtida após o processamento de uma blenda polimérica é através da correlação desta com o comportamento reológico. Dentro desse contexto, a microrreologia é uma área

da reologia que tem por objetivo correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas dos componentes individuais e de um sistema disperso, como viscosidade e elasticidade, com um detalhamento das mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Assim, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda [29,31]. Taylor estendeu as pesquisas de Einstein sobre a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos [33]. Uma forma de compreender o comportamento sob fluxo de blendas poliméricas é através da dispersão de uma gota de um líquido newtoniano em outro líquido newtoniano, como por exemplo gotas de óleo em água, sujeitos a campos deformacionais bem definidos. A Figura 2.8 ilustra a deformação de gotas em meios líquidos.

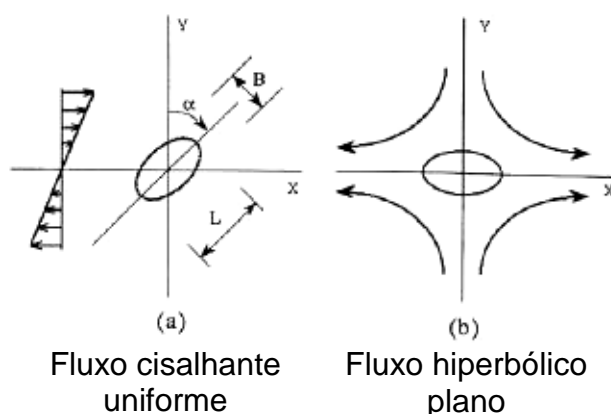


Figura 2.8 Ilustração da deformação de gotas em fluxo cisalhante uniforme (a) e em campos de fluxo hiperbólicos planos, sendo α o ângulo de orientação, B e L são a largura e o comprimento do esferoide [33].

Segundo as observações de Taylor, a baixas taxas de deformação, em ambos os campos de fluxo, há deformação da gota esférica. O comportamento das gotas é influenciado por dois fatores [20]:

- razão de viscosidade (λ) entre a gota dispersa e a matriz, que é dada por $\lambda = \eta_d / \eta_m$, onde η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz;
- número de capilaridade (k) que é dado por $k = \sigma \cdot d / \nu_{12}$, onde σ é a tensão de cisalhamento local ($\sigma = \eta_m \cdot \dot{\gamma}$), d é o diâmetro da gota e ν é a tensão interfacial [33,34].

Rumscheidt e Mason, com base nos trabalhos de Taylor, definiram quatro regiões de deformabilidade da gota, segundo a razão de viscosidades:

- $\lambda < 0,2$: pequenas gotas são desprendidas das duas pontas da gota original que assumiu a forma sigmoideal durante a mistura inicial;
- $0,2 < \lambda < 0,7$: a relação de Taylor é obedecida;
- $0,7 < \lambda < 3,7$: a gota se alongaria em fibrila, que pode romper por mecanismos de instabilidade capilar;
- $\lambda > 3,7$: a gota se deforma em elipsoides, porém não rompe, por mais alta que seja a taxa de cisalhamento.

A aplicação da teoria de Taylor em blendas poliméricas imiscíveis é falha, uma vez que não considera o efeito da coalescência das gotas, condições não isotérmicas e, principalmente, efeitos não-newtonianos, como efeitos elásticos em cisalhamento. Mas, pode-se dizer que o comportamento microrreológico de um sistema bifásico de líquidos newtonianos auxilia no entendimento do processo de deformação e quebra de gotas durante o processamento. Durante a mistura no estado fundido, a fase dispersa sofre um processo de cominuição progressiva (quebra das gotas) até atingir um diâmetro mínimo da gota. Com a diminuição do diâmetro, a quebra torna-se cada vez mais difícil, devido a coalescência gerada pela colisão das gotas da fase dispersa durante a mistura no estado fundido [35]. O diâmetro final de equilíbrio da gota é definido pela relação entre as taxas de cominuição e de coalescência das gotas da fase dispersa [20].

2.1.7 Propriedades de transporte de gases

Na ausência de defeitos no polímero como poros e trincas, o transporte de penetrantes na matriz polimérica normalmente ocorre através de processos de solução-difusão onde o gás ou vapor solubiliza-se nas camadas superficiais do polímero, migra para a superfície oposta sob um gradiente de concentração e evapora desta superfície para o ambiente [36].

No caso da difusão do penetrante no polímero no estado estacionário, ou seja, quando existe fluxo constante, o fluxo de penetrante através do polímero pode ser relacionado com o gradiente de concentração.

Utilizando como analogia o transporte de calor por condução, Fick demonstrou que a taxa de transferência de massa por difusão é proporcional a um gradiente de concentração (pressão), normal à seção através da qual a matéria se difunde, sendo:

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

onde F é a taxa de transferência de massa por unidade de área da seção transversal, C é a concentração da substância que difunde, X é a distância normal à seção e D é o coeficiente de difusão [37]

A taxa de difusão controla o processo de difusão de gases e vapores em polímeros. As condições para que ela ocorra são que o componente penetrante seja muito menor que os segmentos de cadeia do polímero e que a interação termodinâmica entre os componentes seja pequena [38].

Para muitos sistemas, o coeficiente de difusão, D , não é constante, dependendo da concentração local (plastificação ou antiplastificação), do tempo (relacionado à relaxações estruturais em escala de tempo iguais ou maiores que o tempo de difusão) ou da direção de difusão (frente a gradientes de concentração, temperatura, etc [36]).

Para gases ou outras moléculas de solubilidade muito baixa, pode-se considerar que o coeficiente de difusão é uma constante independente da concentração do penetrante, entretanto para vapores ou líquidos que tenham possibilidade de se dissolver na matriz polimérica em quantidades significativas esta consideração não é válida.

O processo pelo qual moléculas de penetrantes atravessam uma amostra de um dado material é chamado de permeação. Em um polímero de espessura L a permeação de penetrantes através da membrana polimérica é descrita matematicamente através do coeficiente de permeabilidade (P) como na equação 2.4 [39]:

$$P = \frac{N}{(p_2 - p_1) \cdot L} \quad (2.4)$$

onde $(p_2 - p_1)$ é a diferença de pressão parcial do gás penetrante através da amostra e N o fluxo do gás no estado estacionário para uma difusão Fickiana em uma dimensão [40].

O coeficiente de permeabilidade pode também ser expresso como produto dos coeficientes de difusão e solubilidade [40]:

$$P = D \cdot S \quad (2.5)$$

onde o coeficiente de difusão D é um termo cinético governado pela energia necessária para um dado penetrante executar um salto difusional através do polímero estando relacionado com o diâmetro molecular efetivo da molécula do gás penetrante. O coeficiente de solubilidade S é um termo de natureza termodinâmica que depende de fatores como a condensabilidade do penetrante, as interações polímero-penetrante, e no caso de polímeros vítreos a quantidade de vazios da escala de não equilíbrio presente no material [40].

O transporte de gases através de polímeros no estado elastomérico ocorre em cooperação e ao mesmo tempo que os movimentos das cadeias poliméricas. No estado vítreo, pela sua natureza termodinâmica de não equilíbrio, os processos de transporte se tornam mais complexos. O transporte em polímeros semi-cristalinos é tratado por um modelo de duas fases: a região amorfa é a fase permeável; e a região cristalina a fase não permeável [41].

Cargas com alta razão de aspecto (ou fator de forma) exercem efeito similar ao da cristalinidade, pois também são impermeáveis e o penetrante precisará desviar do obstáculo, tornando a difusão um processo mais lento (Figura 2.9).

Esse aumento no caminho total percorrido pelo gás e/ou vapor pode ser representado pela expressão desenvolvida por Nielsen [42]:

$$P_r = \frac{P_c}{P_p} = \frac{1}{\tau} \quad (2.6)$$

onde P_p , P_c e P_r são os coeficientes de permeabilidade da matriz polimérica, do compósito e relativa, respectivamente, e τ é o fator de tortuosidade dado por

$\tau=1+(L/2W)V_f$, onde L , W e V_f são o comprimento, espessura e fração volumétrica da carga adicionada, respectivamente.

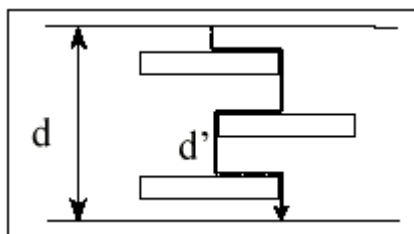


Figura 2.9 Modelo do caminho difusional de um penetrante através de um nanocompósito de alta razão de aspecto (por exemplo, uma argila).

Consequentemente, cargas com elevado fator de forma (L/W) introduzirão um fator de tortuosidade alto e a permeabilidade do compósito será bastante inferior à do polímero puro [43]. Outros autores vêm propondo modelos para descrever a permeabilidade a fim de adequá-los a interpretação de nanocompósitos. Um exemplo é o modelo proposto por Beall [44], baseado na suposição da existência de 4 fases distintas em um nanocompósito de argila. Estas fases incluem: uma fase da argila, a fase da superfície modificada, a fase do polímero preso entre as lamelas de argila e a fase de polímero semelhante ao polímero puro. Desta forma a permeabilidade pode ser maior ou menor que aquela encontrada através do modelo de caminho difusional proposto por Nielsen dependendo do coeficiente de difusão relativo a cada uma das fases, pode também ser diferente para diferentes tipos de permeantes e mostra que fases nemáticas serão predominantes em nanocompósitos com 5% de argila ou mais para a maioria dos polímeros. Um outro modelo, proposto por Bharadwaj [45], tenta complementar o de caminho difusional por incluir os efeitos do tamanho das camadas de argila, concentração, orientação e grau de delaminação da argila, porém não considera as observações feitas anteriormente por Beall. Pode-se dizer que, dependendo da morfologia obtida em um nanocompósito polímero/argila, é possível obter uma melhoria das propriedades de barreira se as lamelas estiverem individualizadas e dispersas uniformemente no polímero [46]. A eficiência na interação da matriz com as

lamelas de argila irá influenciar nas propriedades de transporte e sorção, uma vez que o transporte do penetrante poderá ocorrer de forma preferencial nas interfaces polímero-argila caso exista incompatibilidade e possíveis defeitos nessas regiões.

Cussler e Aris [47] apresentaram um modelo onde as lamelas de argila apresentam-se distribuídas randomicamente, considerando as diferentes razões de aspecto das argilas, acrescentando um termo μ , uma combinação das características do fator geométrico médio das lamelas. Gusev e Lusti [48] estudaram um modelo que considera as mudanças na permeabilidade local devido as transformações no nível molecular na matriz pela presença de lamelas minerais. Através de cálculos computacionais de elementos finitos, considerando a dispersão randômica de camadas não sobrepostas, foi obtido um esquema através de uma curva mestre para a redução da permeabilidade. Fredrickson e Bicerano [49] apresentaram um modelo de permeabilidade onde o transporte do penetrante ocorre em uma matriz homogênea com um material impermeável de alta razão de aspecto e partículas em forma de disco. Pelo modelo, compósitos carregados com discos orientados longitudinalmente num eixo comum maximizam as propriedades de barreira. Porém, o modelo supõe que a difusividade da matriz não é influenciada pela presença de partículas, o que foi melhor apresentado por Gusev e Lusti [48].

2.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitas publicações e trabalhos têm dado especial atenção à área de nanocompósitos poliméricos. O uso de diversos tipos de matrizes poliméricas e a combinação dessas com diferentes tipos de cargas e agentes reforçantes buscando a melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e barreira a gases têm sido pesquisados, sendo que muitos desses trabalhos têm seu foco na utilização de materiais inorgânicos do tipo argila. A formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada, bem como a boa dispersão e as melhores interações polímero-argila, permitem mudanças interessantes nas propriedades mecânicas, térmicas e outras (**Zanetti e colaboradores** [50]). Os

diversos processos de preparação de nanocompósitos polímero-argila aplicados (polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação/esfoliação no estado fundido) apresentam diferentes resultados e melhorias nas propriedades dependendo do sistema polímero-argila estudado, bem como do uso de modificadores orgânicos e compatibilizantes (**Pavlidou e colaboradores** [51]). Modelos micromecânicos numéricos e analíticos foram desenvolvidos para prever o módulo elástico dos nanocompósitos polímero-argila, baseados no modelo de Halpin-Tsai (**Zare-Shahabadi e colaboradores** [52]) considerando fatores tais como a fração volumétrica, a razão de aspecto e dispersão da argila em matrizes poliméricas amorfas e semi-cristalinas (**Sheng e colaboradores** [53]).

Em nosso grupo de pesquisa, vários trabalhos foram realizados com o foco na utilização de polímeros e argilas organofílicas. **Galvani** [54] estudou os efeitos da incorporação de ionômeros de poliéster na estrutura e nas propriedades de sorção e transporte de dióxido de carbono (CO₂) em PET. Foi possível verificar que o aumento do teor de ionômero favoreceu o efeito plastificante nos materiais e que a incorporação de ionômeros no PET diminuiu a cristalinidade da mistura, além de uma mudança na conformação do isômero trans para gauche.

Vidotti [55] estudou a preparação e caracterização de nanocompósitos de PET/argila organofílica utilizando ionômero copoliéster hidrossolúvel como compatibilizante. Os materiais foram processados simultaneamente em uma extrusora de rosca dupla, nas concentrações de 1, 3 e 5% em massa de argila organofílica, sem compatibilizante e com compatibilizante nas proporções de 1:1 e 3:1 compatibilizante/argila organofílica. Os nanocompósitos apresentaram pequena variação no coeficiente de solubilidade a CO₂ quando comparados à matriz de PET, no entanto foi observada uma redução na permeabilidade a esse gás. A presença de compatibilizante intensificou este efeito, levando a redução de permeabilidade em torno de 50%. Os nanocompósitos também apresentaram menores valores de permeação a vapor de água. Neste caso, as misturas contendo compatibilizante/argila organofílica na proporção 1:1 apresentaram as maiores reduções (30%).

Boesel [56] estudou nanocompósitos de PET e diferentes argilas organofílicas utilizando a técnica de intercalação a partir do estado fundido e preparando vários sistemas de polímero com diversas concentrações das argilas organofílicas, obtidas por troca iônica com cátions orgânicos (sistemas CN e VG) ou expansão térmica (sistema VM). O sistema CN com maior teor de cátion orgânico apresentou morfologia típica de compósitos convencionais. O sistema VG com menor teor de cátion orgânico apresentou lamelas esfoliadas e intercaladas e a permeabilidade ao vapor de água sofreu reduções até 25% em comparação com PET puro.

Boesel e Pessan [57] estudaram os efeitos da estrutura da argila e da taxa de cisalhamento durante o processamento na preparação de nanocompósitos de PET e conseqüentemente na morfologia e propriedades dos híbridos formados. A argila com menor teor de cátion orgânico (VG) apresentou algumas evidências de esfoliação das camadas com a diminuição da intensidade dos picos de difração de raios-X.

Vidotti, Pessan e colaboradores [58] prepararam nanocompósitos de PET/argila organofílica via intercalação no estado fundido em um reômetro de torque em diferentes composições de argila (3, 5, 8, e 16% em massa). A argila organofílica utilizada foi a IT (Inpaltone). Os resultados de DRX não mostraram pico de difração para os materiais, indicando que a estrutura original da argila foi destruída e levando à esfoliação das lamelas. Os nanocompósitos de PET apresentaram redução de até 50% na permeabilidade de vapor d'água e foi obtida a confirmação de estrutura esfoliada nas análises de TEM.

Passador [20] estudou a influência da ordem de mistura dos componentes e da adição de três sistemas compatibilizantes (HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e mistura HDPE-g-MA/LLDPE-g-MA) em nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT. Nesse trabalho, o uso do LLDPE-g-MA, com menor viscosidade, auxiliou no processo de intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila e a mistura de agentes compatibilizantes propiciou melhor interação na interface entre a fase dispersa e a matriz polimérica contribuindo para o aumento da rigidez, módulo elástico e módulo de flexão dos nanocompósitos. O estudo das propriedades de

transporte revelou que os nanocompósitos comportam-se como barreira ao vapor de água e baixa barreira ao CO₂ e O₂. A diminuição do coeficiente de permeabilidade está relacionada a utilização dos sistema compatibilizantes que proporcionam uma boa dispersão da carga inorgânica, boa molhabilidade desta pela matriz e forte interação na interface que diminuíram o número de microvazios, que poderiam ser facilitadores do processo difusional.

Komatsu [59] preparou nanocompósitos de LLDPE/argila montmorilonita (*Cloisite 20A*) através da diluição de um concentrado contendo 20% de argila (obtido através do processamento em misturador com alta taxa de cisalhamento Drais) em uma extrusora dupla rosca obtendo-se concentrações finais de 1,5%; 2,5%; 5,0%; 7,5% e 10,0% de argila, sendo utilizado o LLDPE-g-MA como compatibilizante na proporção de 2:1 com a argila montmorilonita. Foi possível observar que a argila apresenta uma boa distribuição nos nanocompósitos até 5,0% de argila e, além disso, nessas amostras a argila está dispersa na forma esfoliada e intercalada, prevalecendo a primeira forma. Nos nanocompósitos com 7,5 e 10,0% de argila, observa-se que a distribuição e a dispersão são prejudicadas, coexistindo, nesse caso, a argila na forma intercalada e agregada (majoritariamente). A adição de argila utilizando LLDPE-g-MA como compatibilizante proporcionou a melhoria das propriedades mecânicas e de transporte de gases e melhorou a estabilidade térmica dos materiais: a argila aumentou a estabilidade térmica da matriz de LLDPE, sendo a concentração de 1,5% de argila a mais adequada para essa finalidade. A argila também melhorou a propriedade mecânica dos nanocompósitos em relação ao LLDPE, sendo esse aumento próximo a 50% para o módulo elástico e próximo a 20% para a resistência ao impacto com 5% de argila. O ensaio de permeação a gases mostrou que a argila melhora a propriedade de barreira desse material ao vapor de água, O₂ e CO₂. O ensaio de sorção mostra que a argila melhora a propriedade de barreira às moléculas de dicloro metano. Nos ensaios de envelhecimento em água e aos combustíveis, foi observada uma mudança na estrutura e isso refletiu nas propriedades finais desses materiais.

A redução da permeabilidade também foi observada por **Lee e colaboradores** [60], na utilização de PP-g-MA como compatibilizante para

produzir nanocompósitos de polietileno-argila, através da mistura no estado fundido em misturador interno (180 °C; 50 rpm; 10 min). Foram obtidas estruturas intercaladas e foi observado o aumento da resistência a tração e do módulo elástico. A redução da permeação está ligada a diminuição do coeficiente de difusão do penetrante devido ao aumento da tortuosidade e também a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas pelas camadas de argila, como demonstrado por **Choudalakis e colaboradores** [61].

A melhoria das propriedades de barreira a gases também foi confirmada pelos estudos de **Picard e colaboradores** [62], em nanocompósitos de poliamida 6 com MMT (Nanofil 804, 0 a 18% em peso de argila) modificada com sal de amônio quaternário (*dihydroxy methyl tallow quaternary ammonium*), através de medições experimentais de permeabilidade a O₂ (equipamento MOCON Oxitran) e estudos teóricos foram realizados considerando os modelos de Nielsen, Cussler e colaboradores, Gusev-Lusti e Fredrickson–Bicerano.

Herrera-Alonso e colaboradores [63] estudaram as propriedades de transporte em nanocompósitos de poliuretano-argila, através da fabricação de filmes pelo processo de solução em THF e *casting* e também pelo processo chamado *sonication* (equipamento VWR modelo 50HT). Argilas MMT modificadas por diversos surfactantes foram incorporadas, sendo a barreira a gases medida para He, O₂, N₂, e CH₄. Os resultados indicam a diminuição da permeabilidade para o processo utilizado, sugerindo que a dispersão das partículas de argila é um fator crítico.

Mittal [64] estudou nanocompósitos de polipropileno com MMT-Na⁺ modificada com sal dialquil-imidazol (*1-decyl-2-methyl-3-octadecylimidazolium bromide*) sintetizado conforme procedimento específico. Foi observado que a estabilidade térmica e o módulo aumentaram com o aumento da fração volumétrica de argila, enquanto a permeação a O₂ diminuiu significativamente em comparação com o polímero puro.

Porém, quando procura-se por publicações referentes ao uso da técnica de *spray drying*, percebe-se a dificuldade em encontrar estudos mais aprofundados quanto ao uso desse tipo de processamento na obtenção de

nanocompósitos poliméricos. A experiência do grupo de pesquisa na área de transporte de gases, apresentanda anteriormente e também em outros artigos [57-58] incentivou a pesquisa das teorias e de artigos técnicos de outros grupos de pesquisa [36-45, 65], porém, não foram encontrados estudos com relação à influência do uso da técnica de *spray drying* nas propriedades de transporte de gases.

Um trabalho anterior de nosso grupo de pesquisa utilizou a técnica de *spray drying* na preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de dióxido de titânio (**Bernardo** [66]). Nessa pesquisa, nanopartículas de TiO_2 foram obtidas através do processo sol-gel e misturadas com polímero hidrossolúvel PVOH, obtendo uma suspensão aquosa. Tal suspensão foi processada por *spray drying* e testes de incorporação foram realizados em matrizes de PET, LDPE e EVA. Os resultados obtidos demonstraram que o processo de *spray drying* é uma maneira inovadora de se obter um nanocompósito com elevado teor de nanopartículas de TiO_2 (50%) isoladas e encapsuladas. Duas patentes foram depositadas em 2008 relativas ao uso do processo de *spray drying*. Uma delas trata da preparação de nanocompósitos de partículas metálicas e não-metálicas em matrizes poliméricas (**Pessan e colaboradores** [67]) e a outra trata do processo de preparação, recobrimento e funcionalização de argilominerais e seu uso para produção de nanocompósitos poliméricos e seus produtos resultantes (**Pessan e colaboradores** [68]). Nessa última patente, foi obtido um nanocompósito em forma de pó concentrado de ionômero/argila pelo processo de *spray drying* com aproximadamente 50% de argila montmorilonita (*Cloisite 20A*). O ionômero utilizado foi um copoliéster hidrossolúvel da Rhodia (Kemira Chemical, Gerol PS20). Também foram publicados em congressos trabalhos relativos a esses estudos (**Pessan e colaboradores** [69-72]). Esses estudos motivaram o desenvolvimento desse projeto de doutorado, de forma a continuar as pesquisas em busca de novos resultados e avanços no uso da técnica.

Turchiuli e colaboradores [73] estudaram a evolução das propriedades das partículas durante o processo de *spray drying* em relação ao

diâmetro/espessura e o controle da aglomeração. Diferentes medidas de fluxo de ar e temperatura de entrada foram realizadas para dois tipos soluções contendo *Maltodextrins* DE21 e DE12 com diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g), com o objetivo de entender os passos que levam a secagem das gotículas em um *spray dryer* NIRO Minor 0.5ms (Copenhagem, Dk). O estudo permitiu a análise das condições que levam a aglomeração das partículas durante o processo, para o sistema analisado.

Nandiyanto e colaboradores [74] apresentaram uma revisão sobre os progressos no desenvolvimento dos métodos de *spray drying* para a produção e controle da morfologia das partículas. Diversos métodos foram apresentados com o objetivo de melhorar o entendimento da técnica e de promover o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas. A figura 2.10 apresenta várias morfologias obtidas através da aplicação do método de *spray drying*.

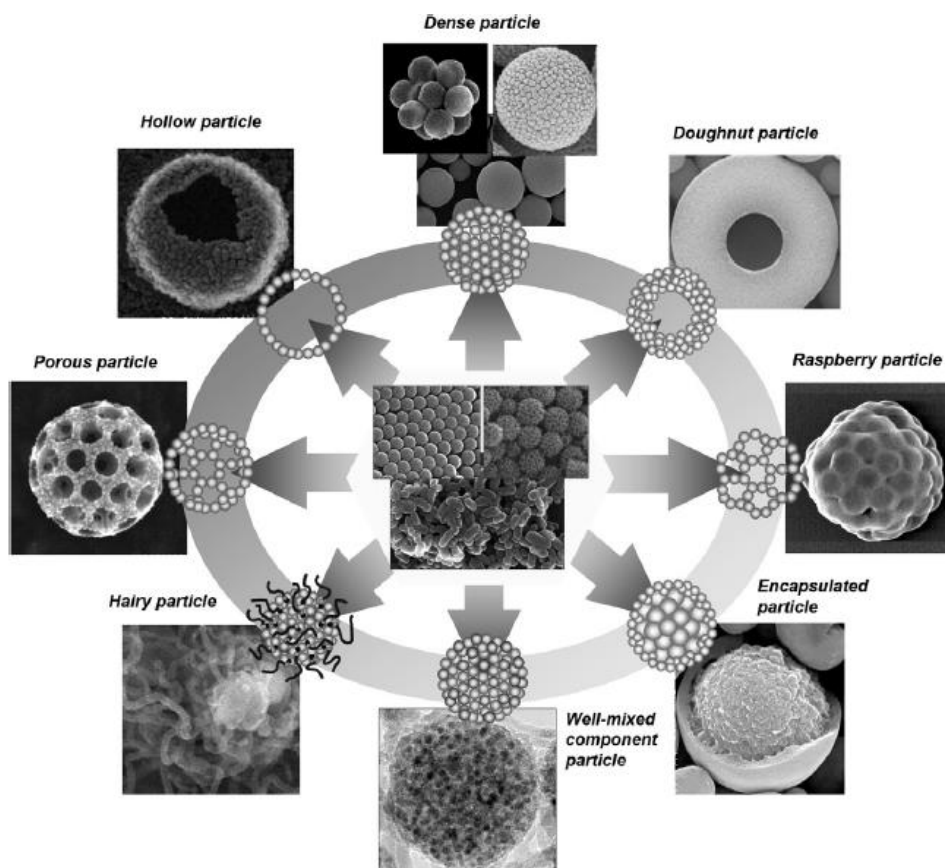


Figura 2.10 Morfologias obtidas através da aplicação do método de *spray drying* ([75-81] apud [74]).

Du e colaboradores [82] estudaram a obtenção de microesferas abertas de argila sódica montmorilonita (Na^+ -MMT) com morfologia específica (*hollow microspheres*) via *spray drying*. As argilas foram modificadas com alquilsulfonato antes do processamento em um *spray dryer* (SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry). Em outro estudo, os mesmos pesquisadores avaliaram o efeito do produto obtido via *spray drying* nas propriedades de retardância a chama do compósito de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)/argila, através da técnica de calorimetria de cone [83].

Dong e colaboradores [84] desenvolveram dois novos retardantes à chama (não halogenados), através do processo de *spray drying* do látex de silicone irradiado (de acordo com uma patente anterior) obtendo nanopartículas de silicone elastomérico (S-ENP) com tamanho de partícula médio de 100 nm. O mesmo processo foi realizado misturando o látex de silicone irradiado com uma suspensão de argila montmorilonita sódica (Na^+ -MMT) obtendo o segundo produto (S-ENPC), conforme a Figura 2.11. As nanopartículas S-ENPC foram utilizadas como modificador da poliamida 6 (nylon 6) e apresentaram significativa melhoria das propriedades estudadas.

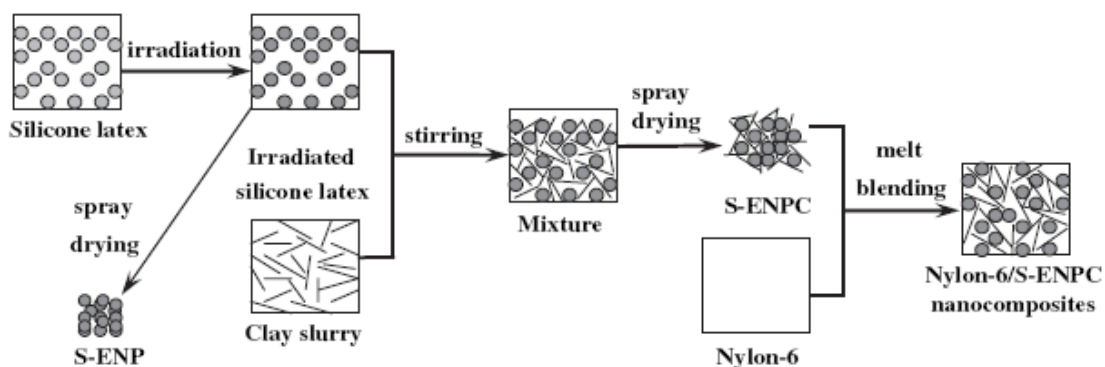


Figura 2.11 Diagrama esquemático da preparação de nanopartículas de silicone elastomérico (S-ENP) e nanocompósitos de poliamida 6/S-ENPC [84].

Com relação a obtenção de blendas de LDPE e copolímero de etilenoacetato de vinila (EVA), **Zanetti e colaboradores** [85] utilizaram EVA como agente compatibilizante na produção de nanocompósito de LDPE/argila

organofílica. A mistura com concentração de 5% de OMMT preparada com octadecil-amônio foi feita em um misturador interno (150 °C, 60 rpm, 10 min). Um nanocompósito com estrutura intercalada foi obtido somente na presença de EVA. A adição de apenas 1% em massa de EVA com 19%VA foi suficiente para promover intercalação e o uso de teores de argila de até 5% em massa melhorou a interação entre a matriz e a argila organofílica. **Yang e colaboradores** [86] estudaram a obtenção de nanocompósitos de LDPE com argila montmorilonita modificada, utilizando EVA como agente compatibilizante, com diferentes polaridades, sendo que EVA com 20%VA promoveu compatibilização eficiente dos nanocompósitos, sendo possível a obtenção de estrutura intercalada.

Khonakdar e colaboradores [87] estudaram as propriedades dinâmico-mecânicas de blendas de HDPE com EVA e de LDPE com EVA, correlacionando-as com as morfologias observadas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), sendo utilizado EVA com 18%VA. Foi verificada a presença de um único pico de transição na região de T_g , o que seria um indicativo de formação de blendas miscíveis, entretanto as morfologias das blendas mostraram a existência de duas fases, onde os domínios de EVA apresentaram-se dispersos nas matrizes de HDPE e LDPE. Blendas com até 20% em massa de EVA apresentaram boa dispersão e pequeno tamanho de partículas de EVA. **Péon e colaboradores** [88] e **Moly e colaboradores** [89] realizaram estudos sobre o estado de mistura de blendas de PE e EVA e, de modo geral, essas blendas são imiscíveis, porém compatíveis dependendo do tipo de morfologia gerada, sendo a compatibilidade maior quando se utiliza LDPE ou LLDPE, devido a menor tensão superficial em relação ao HDPE.

Beatrice [90] estudou as propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares, para duas matrizes poliméricas com diferentes polaridades e duas argilas organofílicas tratadas com surfactantes compatíveis com a respectiva matriz polimérica. Os nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) e de HDPE, este último compatibilizado com um copolímero aleatório de EVA, foram produzidos através da mistura no estado fundido e posteriormente conformados na forma de filmes tubulares. Observou-se que os

nanocompósitos de HDPE possuíam estrutura intercalada, porém com baixo nível de dispersão, diferente do observado para PA6. Através das análises reológicas, morfológicas e das propriedades mecânicas e de permeação, concluiu-se que a adição de argila promoveu uma significativa alteração nas interações interfaciais da blenda HDPE/EVA, levando a uma maior compatibilização do sistema.

Marini [91] avaliou o uso do EVA na substituição de agentes compatibilizantes geralmente empregados na produção de nanocompósitos de LDPE. Verificou-se que o EVA com menor viscosidade e maior polaridade apresentou melhores interações com a argila organofílica tratada com surfactante polar. Porém, essas características levaram a uma menor compatibilidade com a matriz de LDPE. Concluiu-se que a adição de argila alterou as interações interfaciais entre LDPE e o EVA, levando a uma maior compatibilização do sistema, quando comparado com ao comportamento das blendas de LDPE/EVA. Concluiu-se que a adição de argila alterou as interações interfaciais entre o HDPE e o EVA, levando a uma maior compatibilização do sistema, quando comparado com as blendas de HDPE/EVA.

Ho e colaboradores [92] estudaram os efeitos dos parâmetros de solubilidade de Hansen de diversos solventes na dispersão de argila *Cloisite 15A*. O estudo concluiu que o parâmetro de solubilidade “d” do solvente (componente referente às forças dispersivas do tipo van de Waals) é o fator primário que determina quando as lamelas de argila permanecem suspensas, enquanto os parâmetros “p” (componente referente às forças das interações polares dipolo-dipolo) e “h” (componente referente às forças das ligações de hidrogênio) afetam a formação de tactóides das lamelas de argila em suspensão. Dentre os solventes testados, os que apresentaram esfoliação total das lamelas de argila em suspensão foram o tricloroetileno e o clorofórmio, com resultados um pouco melhores para o tricloroetileno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi planejado e executado em 3 etapas (conforme Figura 3.1):

- Etapa 1: Estudo da técnica de *spray drying* e preparação da infraestrutura para obtenção de nanocompósitos de OMMT, adaptando o equipamento para o uso na área de polímeros;
- Etapa 2: Estudo do processo de intercalação em suspensão e processamento por *spray drying*, buscando incorporar os pós obtidos por essa técnica em matrizes polares e apolares;
- Etapa 3: Produção de filmes de nanocompósitos poliméricos de OMMT, caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases.

Os materiais e métodos de cada uma das etapas será detalhado abaixo, em cada uma das etapas.

3.1 Etapa 1 - Estudo da técnica de *spray drying* e preparação da infraestrutura para obtenção de nanocompósitos de OMMT

Com base na experiência anterior do grupo de pesquisa no uso do equipamento *Spray Dryer* B-190 (fabricante Buchi; localizado no Instituto de Química de São Carlos, IQSC-USP), e em continuidade ao desenvolvimento proposto na patente PI 0801349-7 [67], foi realizada a aquisição de um novo *Spray Dryer* B-290 Advanced da mesma empresa (Figura 3.2a) e os seguintes acessórios para o uso em diversos tipos de pesquisas na área de polímeros:

- Desumificador (Buchi B-296; Figura 3.2b): responsável por retirar a umidade do ar de entrada, melhorando o controle do processo de *spray drying* quando o sistema é utilizado em modo aberto, ou seja, quando ocorre a entrada de ar do ambiente e saída do ar ao final do processo também para o ambiente. O modo aberto é utilizado em soluções/dispersões aquosas ou quando a quantidade de solvente orgânico na solução é menor ou igual a 20%. No modo aberto, o sistema também é alimentado por ar comprimido que irá realizar o fluxo de ar no atomizador, devendo esse estar seco e filtrado;

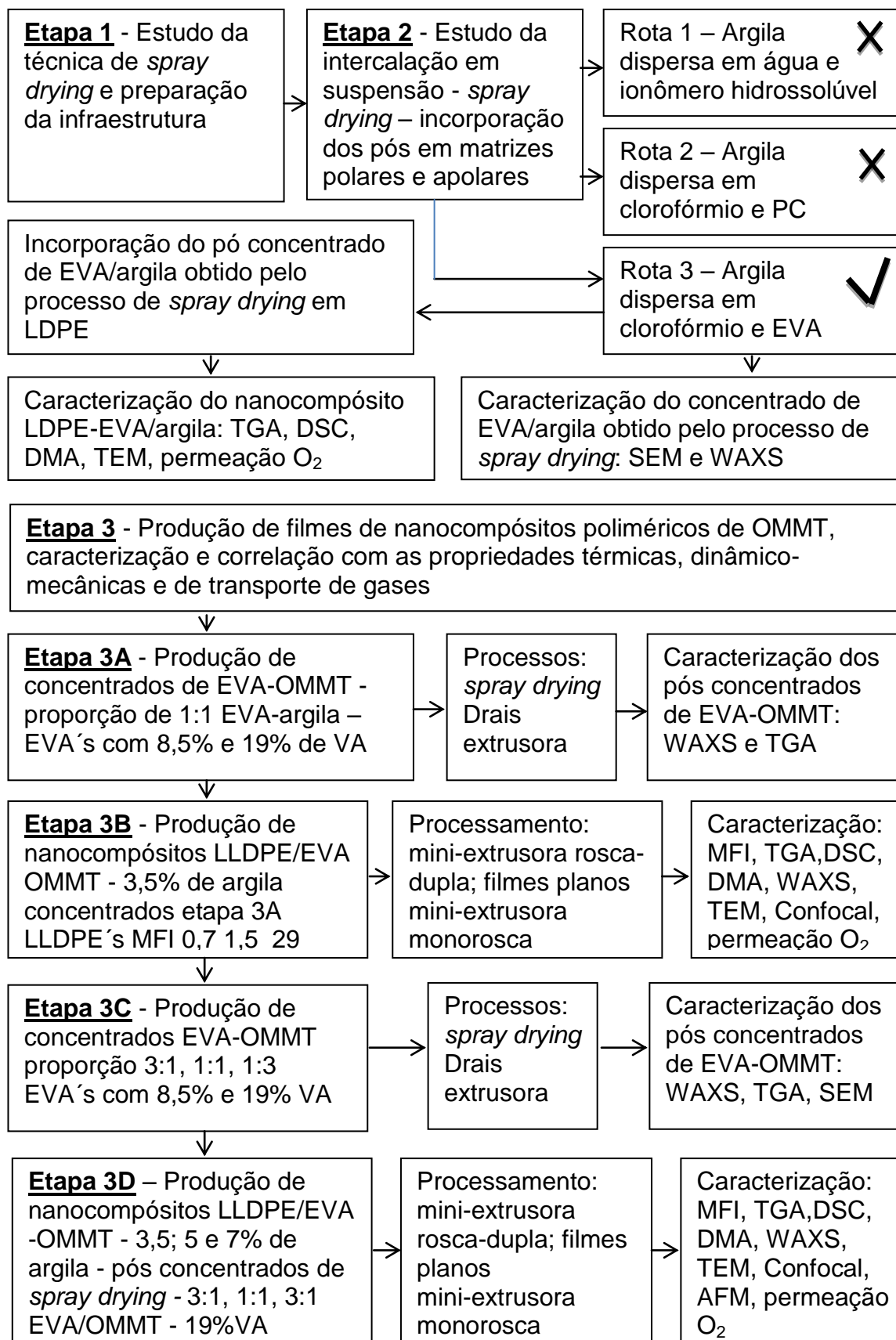


Figura 3.1 Fluxograma geral das etapas realizadas durante o trabalho.

- Inert Loop (Buchi B-295; Figura 3.2c): acessório usado quando o *spray dryer* é preparado para trabalhar em modo fechado e é responsável por congelar o solvente orgânico presente no gás de saída ao final do processo, recuperando esse solvente. O modo fechado é utilizado em soluções/dispersões com 100% de solvente orgânico ou com quantidade de solvente orgânico maior que 20%. No modo fechado, o sistema é alimentado por nitrogênio ultra puro (99,99% de pureza) que irá alimentar tanto o fluxo de gás de aquecimento quanto o fluxo de gás no atomizador. Nessa configuração, o desumidificador não é utilizado e o Inert Loop controla a pressão do sistema e a quantidade interna de oxigênio através de sensores, desligando automaticamente os equipamentos quando ocorre alteração na pressão devido a algum tipo de vazamento ou quando a quantidade de oxigênio aumenta, evitando possíveis acidentes;
- Coluna de Adsorção (Figura 3.2d): acessório usado quando o *spray dryer* é preparado para trabalhar em modo fechado e é responsável por retirar as moléculas de água do gás de saída, ao final do processo de *spray drying* e antes do processo de congelamento no Inert Loop. Para soluções/dispersões com quantidade de solvente orgânico entre 90% e 100% (quantidade de água igual ou menor que 10%), esse acessório pode ser desativado.

Uma parte importante do trabalho foi a preparação da infraestrutura necessária para instalação e o funcionamento do equipamento Spray Dryer B-290 Advanced e seus acessórios para aplicações em polímeros, no Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa-UFSCar, Laboratório de Processamento de Polímeros. Diversas atividades precisaram ser coordenadas, desde a elaboração do *lay-out* do laboratório e construção das bancadas adequadas ao tamanho e configuração tanto do B-290 quanto dos seus acessórios (Inert Loop, coluna de adsorção e desumidificador), até a realização da instalação elétrica apropriada, um novo sistema de ar comprimido seco e filtrado (com filtros de partícula, óleo e carvão ativado), uma linha de nitrogênio ultra puro externa com capacidade para atender a demanda de gás nos processamentos com solventes orgânicos e um sistema de exaustão para prevenir possíveis acidentes.



Figura 3.2 Imagens do *Spray Dryer B-290 Advanced* (a) e seus acessórios: Desumidificador B-296 (b), *Inert Loop B-295* (c) e Coluna de Adsorção (d).

Além disso, outro desafio foi adequar o equipamento ao uso de solventes orgânicos, através de um estudo com o fabricante Büchi e seu representante no Brasil (empresa Pensalab). O equipamento possui diversos orings, conexões, mangueiras e vedações fabricadas em borracha e silicone que não são resistentes aos solventes orgânicos usuais para polímeros. Esse equipamento é normalmente utilizado na maioria de suas aplicações em soluções aquosas, conforme informações do próprio fabricante. Quando utilizado com solventes orgânicos, os processamentos são realizados de forma rápida e com pequenas quantidades de soluções. Para as necessidades desse trabalho de doutorado e de outros trabalhos do grupo de polímeros, seria preciso trabalhar com solventes orgânicos e processar grandes quantidades de soluções por um longo tempo. Assim, foi necessário trocar todos os orings, conexões e mangueiras por itens resistentes quimicamente à maioria dos solventes usualmente utilizados em polímeros, com o auxílio da matriz da empresa Büchi na Suíça. Infelizmente, não foi possível encontrar itens para substituir a mangueira de silicone utilizada na bomba peristáltica de alimentação das soluções no atomizador. Tal mangueira precisa ser translúcida o suficiente para permitir a visualização do fluxo de solução/dispersão desde o frasco que a contém até o atomizador, passando pela bomba peristáltica. Essa visualização auxilia no acompanhamento do processo e também na percepção da interrupção do fluxo de líquido ao atomizador, sendo um primeiro indício de entupimento do sistema. Mesmo as mangueiras encontradas (modelo comercial Tygon MH 2075 e Tygon F 4040A) não são resistentes à todos os solventes orgânicos usuais (clorofórmio, diclorometano e outros). Nesse caso, foi adquirida uma grande quantidade da mangueira de silicone de série e, a cada processamento de 1 a 1,5 horas, a mesma foi trocada.

Os primeiros testes do equipamento demonstraram que é possível controlar o rendimento do processo (quantidade de material final obtida em comparação com a quantidade de material inicialmente utilizada na suspensão), o tamanho das partículas obtidas e a eficiência ajustando os parâmetros de processamento. Dentre esses parâmetros, pode-se destacar:

- Velocidade do aspirador: pode-se controlar a velocidade do aspirador através do painel do equipamento, indo de 0% a 100% de velocidade. Quanto maior a velocidade, maior será o rendimento do processo e menor será a umidade do produto final. É possível configurar o equipamento de forma que o aspirador funcione assoprando na entrada de ar do *spray dryer* (modo *blowing*) ou realizando sucção na saída de ar (modo *aspirator*), sendo a segunda opção a que obtém o melhor rendimento. As mangueiras traseiras do equipamento foram todas adaptadas com sistema de conexão rápida, permitindo a mudança rápida e segura para os modos aberto ou fechado, *blowing* ou *aspirator*. Nos processamentos realizados durante o trabalho, buscou-se trabalhar com o aspirador no máximo de sua capacidade (100%) no modo de sucção *aspirator*, com o objetivo de conseguir o melhor rendimento possível e a redução máxima da umidade das partículas obtidas;

- Umidade do ar/gás de entrada: depende somente do funcionamento correto do desumidificador (no modo aberto) ou da qualidade do nitrogênio utilizado na linha de gás (no modo fechado), sendo que qualquer aumento na umidade do ar ou gás de entrada irá aumentar a umidade do produto final e também irá diminuir o rendimento do processo;

- Temperatura de entrada (*inlet*): pode-se controlar a temperatura de entrada do ar/gás que irá secar a solução/dispersão atomizada, mantendo essa temperatura acima do ponto de ebulição do solvente utilizado. O aumento dessa temperatura aumenta a temperatura de toda a vidraria e do sistema (medida através de um termopar; temperatura *outlet* indicada no painel), melhora o rendimento do processo e reduz a umidade do produto final. Porém, durante os testes do equipamento com soluções polímero/argila, percebeu-se que o aumento da temperatura *outlet* provocou a formação de uma casca de material na parede da vidraria principal (primeira vidraria após o atomizador), reduzindo o rendimento do processo, pois as partículas ficaram grudadas nessa casca e não foram levadas até o ciclone e o frasco coletor. Dessa forma, buscou-se trabalhar com uma temperatura *inlet* suficiente para secar completamente as gotículas atomizadas, mas baixa o suficiente para diminuir a formação da casca na vidraria principal;

- Fluxo de ar/gás no atomizador (*gas flow*): o aumento do fluxo de ar/gás no atomizador reduz a temperatura do sistema (temperatura *outlet*) e também reduz o tamanho de partícula do produto final. Durante os testes, porém, o aumento do fluxo de ar/gás interferia sensivelmente no acúmulo de materiais sólidos dentro do atomizador, provocando entupimentos. O ajuste do fluxo de ar/gás foi realizado de forma a diminuir a incidência de entupimentos;
- Taxa de alimentação (*feed rate*): a taxa de alimentação de solução durante o processamento pode ser controlada pela velocidade da bomba peristáltica através do painel do equipamento, indo de 0% a 100% de velocidade. O aumento dessa taxa provoca a diminuição da temperatura outlet, mas por outro lado aumenta tanto a umidade do produto final quanto o tamanho de partícula. Além disso, percebeu-se que para taxas muito altas de alimentação (acima de 40%) os entupimentos eram recorrentes e o rendimento não aumentava tanto. Assim, foi necessário trabalhar com taxas de alimentação menores que 40%, porém não tão baixas, pois o tempo de processamento aumentaria e conseqüentemente o consumo de nitrogênio seria alto;
- Concentração de sólidos nas soluções/dispersões: o aumento da concentração de sólidos nas soluções/dispersões aumenta o rendimento do processo, mas também aumenta o tamanho de partícula. Além disso, a alta concentração de sólidos aumenta a incidência de entupimentos. Dessa forma, o controle da concentração de sólidos na solução a ser atomizada ajuda no controle do processo de spray drying e também na quantidade e tamanho do produto final. Soluções/dispersões que visualmente possuem precipitados, aglomerados não totalmente dispersos ou mesmo sobrenadantes irão provocar o entupimento logo no início do processamento;
- Resfriamento do bico atomizador: o atomizador possui um sistema de resfriamento, através da circulação de água. Foi adaptado um conjunto de mangueiras nesse sistema, permitindo a circulação de água da rede de forma a abaixar a temperatura do atomizador. Essa redução da temperatura auxiliou na redução das incidências de entupimento, diminuindo o acúmulo de materiais sólidos dentro do mecanismo de atomização e na área exterior do bico;

- Mecanismo automático de limpeza: dentro do atomizador existe uma haste com uma agulha em sua ponta, permitindo a limpeza do orifício do bico atomizador de forma automatizada. É possível controlar a frequência de limpeza ou simplesmente acionar manualmente através do painel de controle. A limpeza a cada 10 segundos mostrou-se eficiente, evitando entupimentos;

- Quantidade de solução a ser processada e tempo de processamento: o equipamento foi concebido para produzir pequenas quantidades de produto final (em média 5 a 10 gramas por hora). Durante os testes iniciais, percebeu-se que longos tempos de processamento e grandes quantidades de solução polímero/argila a ser processada provocavam, após 1 à 1,5 horas de processamento, uma maior incidência de entupimentos, a formação da casca de material aglomerado na vidraria e o aumento do risco de escorrer parte da solução para o ciclone e o frasco coletor, molhando e perdendo todo o produto final obtido. Outro fator importante é que, mesmo não formando grande quantidade de casca na vidraria, após 1,5 horas a vidraria ficava muito opaca e não permitia a visualização do processo de *spray drying*, prejudicando o controle do trabalho. Complementando, quando um entupimento ocorre, o equipamento precisa ser desligado, desmontado e limpo. Assim, o tempo de preparação do equipamento para novos lotes pode aumentar, quando ocorre um entupimento. Dessa forma, seguiu-se a utilização do *spray dryer* por no máximo 1,5 horas de processamento por batelada.

Os testes iniciais e a experiência adquirida utilizando o novo sistema permitiu preparar um protocolo de uso do equipamento para polímeros que não existe em seu manual de operação, conforme as seguintes etapas:

a) Preparar a solução/dispersão pelo menos 1 dia antes do processamento no *spray dryer* e manter a solução/dispersão sob agitação até o início e durante o processamento; verificar se ocorreu na solução/dispersão a formação de precipitados, aglomerados não dispersos e sobrenadantes que poderão prejudicar o processo de atomização e causar entupimentos; usar solventes orgânicos adequados ao equipamento, conforme tabela preparada no laboratório e colocada junto ao equipamento;

- b) Ligar o equipamento, selecionar os parâmetros de processamento, aguardar a chegada da temperatura *inlet*, sendo que essa deve ser maior que o ponto de ebulição do solvente utilizado; processar o solvente puro por 5 minutos e acompanhar o processamento de modo a garantir que as gotas de solvente atomizadas estão secando completamente e não estão molhando o lado interno da vidraria; caso o lado interno da vidraria esteja úmido, deve-se aumentar gradativamente a temperatura *inlet* até secar as paredes internas;
- c) Atomizar a solução/dispersão seguindo os procedimentos do equipamento até no máximo 1,5 horas; ao final atomizar o solvente puro por 5 minutos para auxiliar na limpeza das partes internas do bico atomizador; desligar o sistema e recuperar o material no frasco coletor;
- d) Esperar esfriar completamente o equipamento, desmontar todas as suas partes e lavar adequadamente utilizado esponjas sem abrasivos e escovas apropriadas; deixar as vidrarias mergulhadas em água e sabão caso tenha formado algum tipo de casca ou material aglomerado; limpar com solvente apropriado caso os aglomerados resistam à limpeza convencional;
- e) Secar todas as partes e montar novamente o equipamento; trocar a mangueira de silicone do sistema de alimentação da solução/dispersão;
- f) Tempo total de trabalho para cada batelada: 1 período de trabalho (uma manhã ou uma tarde).

3.2 Etapa 2 - Estudo do processo de intercalação em suspensão e processamento por *spray drying*, buscando incorporar os pós obtidos por essa técnica em matrizes polares e apolares

Inicialmente, foram realizadas três rotas distintas de preparação de misturas polímero/argila em solução, com o objetivo avaliar o processo de intercalação em suspensão e de explorar as funcionalidades do equipamento Spray Dryer B-290 Advanced buscando incorporar os pós obtidos por essa técnica em matrizes polares e apolares:

Rota 1: argila dispersa em água, com a posterior adição de uma solução de um ionômero hidrossolúvel; *spray drying* das misturas obtidas;

tentativa de incorporação dos pós obtidos em matriz de poli(tereftalato de etileno) (PET);

Rota 2: argila dispersa em clorofórmio, com a posterior adição de uma solução de policarbonato (PC) dissolvido em clorofórmio; *spray drying* das misturas obtidas; incorporação dos pós obtidos em matriz de PC;

Rota 3: argila dispersa em clorofórmio, com a posterior adição de uma solução de etileno-acetato de vinila (EVA) dissolvido em clorofórmio; *spray drying* das misturas obtidas; incorporação dos pós obtidos em matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE);

3.2.1 Rota 1 – Argila dispersa em água e ionômero hidrossolúvel

Os materiais utilizados na rota 1 foram:

- Argila montmorilonita sódica (MMT Na⁺) (Southern Clay Products Inc.);
- Ionômero de copoliéster hidrossolúvel da Rhodia (Kemira Chemical, Gerol PS20), que possui estrutura molecular parecida com o PET (porém com a presença de 20% em mol dos anéis aromáticos sulfonados e neutralizados com íon sódio [55]).

Na rota 1, foi preparada uma suspensão coloidal em solução aquosa de argila MMT em água destilada, pela dispersão de 30 g de argila em 300 mL de água destilada. Também foi preparada uma solução de 30g do ionômero Gerol PS20 em 300 mL de água destilada separadamente. As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após, foi realizada uma mistura das duas soluções, obtendo uma solução final com concentração em massa de 1:1 de ionômero e argila. A solução resultante foi deixada sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após, foi iniciada a atomização da solução ionômero/argila no equipamento B-290 (em sistema aberto com fluxo de ar comprimido e desumidificador ligado) nas seguintes condições iniciais de *setup*: fluxo de gás no *spray* em 400 L/h, temperatura do fluxo de ar em 128 °C (*inlet*), temperatura do sistema 100 °C (*outlet*), velocidade do aspirador em 100% e velocidade da bomba peristáltica (alimentação da solução) em 25% (8 mL/min).

Logo no início do processamento, o bico atomizador começou a apresentar entupimento. Foi necessário desligar o equipamento e realizar a limpeza de suas partes, seguindo o protocolo definido. O processamento foi reiniciado, diminuindo a velocidade da bomba peristáltica para 18% (5 mL/min). Mesmo assim, após 10 minutos, ocorreu um novo entupimento. Foi adicionado mais 200 mL de água destilada à solução, mantendo sob agitação por mais 2 horas. Após a limpeza e montagem do equipamento, o processamento foi novamente iniciado e, após 15 minutos ocorreu um novo entupimento. Grande parte das partículas atomizadas formou uma casca na vidraria principal, não podendo ser recuperada. O processo apresentou baixo rendimento (em torno de 25%) e, portanto, a Rota 1 foi abortada desse trabalho, devendo ser melhor estudada em futuros trabalhos.

3.2.2 Rota 2 – Argila dispersa em solvente orgânico e PC

Os materiais utilizados na rota 2 foram:

- Argila montmorilonita organofílica (*Cloisite*[®] 20A) (Southern Clay Products Inc.; CTC 95 meq/100g; $d_{001} = 2,42$ nm);
- Policarbonato de uso comercial (Sabic, Lexan 101; índice de fluidez 7 g/10min a 300°C/1,2Kg; densidade 0,83 g/cm³; T_m 310 a 330 °C [93]).

Na rota 2, foi preparada uma suspensão de argila *Cloisite*[®] 20A em diclorometano, pela dispersão de 6 g de argila em 200 mL de solvente. Também foi preparada uma solução de 6 g policarbonato (PC) em 200 mL de diclorometano separadamente. As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após, foi realizada uma mistura das duas soluções, obtendo uma solução final com concentração em massa de 1:1 de PC e argila. A solução resultante foi deixada sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após, foi iniciada a atomização da solução PC/argila no equipamento B-290 (em sistema fechado com fluxo de nitrogênio ultra puro e Inert Loop ligado) nas seguintes condições iniciais de *setup*: fluxo de gás no *spray* em 473 L/h, temperatura do fluxo de ar em 45 °C (inlet), temperatura do

sistema 35 °C (outlet), velocidade do aspirador em 100% e velocidade da bomba peristáltica (alimentação da solução) em 18% (5 mL/min).

No processamento, o bico atomizador começou a apresentar entupimento após 5 minutos do início do processo. Foi necessário desligar o equipamento e realizar a limpeza de suas partes com solvente. O processamento foi reiniciado, diminuindo a velocidade da bomba peristáltica para 10% (3 mL/min). Mesmo assim, após 15 minutos, ocorreu um novo entupimento. Muito pouco material foi recuperado e a vidraria e atomizador precisaram ser limpos utilizando solvente. Dessa forma, a rota 2 foi abortada desse trabalho, devendo ser melhor estudada em futuros trabalhos.

3.2.3 Rota 3 – Argila dispersa em solvente orgânico e EVA

Os materiais utilizados na rota 3 foram:

- Argila montmorilonita organofílica OMMT (*Cloisite*[®] 20A, produzida pela Southern Clay Products Inc.); é uma montmorilonita natural modificada com sal quartenário de amônio (CTC 95 meq/100g; $d_{001} = 2,42$ nm);
- Copolímero de etileno-acetato de vinila EVA (Braskem, PN 2021; IF de 2,1 g/10min; teor de acetato de vinila de 19%; densidade 0,940 g/cm³; T_m 86 °C; ponto de amolecimento Vicat de 61 °C; utilizado em placas expandidas e reticuladas para uso em calçados, tubos, perfis e blendas poliméricas [28]).

Na rota 3, foi preparada uma suspensão de argila OMMT *Cloisite*[®] 20A em clorofórmio (PA), pela dispersão de 6 g de argila em 200 mL de solvente. Também foi preparada uma solução de 6 g de copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) em 200 mL de clorofórmio separadamente. As soluções foram deixadas sob agitação por 24 horas à temperatura de 45 °C. Após, foi realizada uma mistura das duas soluções, obtendo uma solução final com concentração em massa de 1:1 de EVA e argila. A solução resultante foi deixada sob agitação por 24 horas à temperatura de 45°C (Figura 3.3).



Figura 3.3 Solução resultante de EVA/argila.

Foi realizada a atomização da solução EVA/argila no equipamento B-290 (em sistema fechado com fluxo de nitrogênio ultra puro e Inert Loop ligado) nas seguintes condições iniciais de *setup*: fluxo de gás no *spray* em 473L/h, temperatura do fluxo de ar em 62 °C (*inlet*), temperatura do sistema em 39°C (*outlet*), velocidade do aspirador em 100%, velocidade da bomba peristáltica (alimentação da solução) em 18% (5 mL/min), limpeza do bico atomizador a cada 10 segundos, bico atomizador resfriado com água circulante.

Durante o processamento, deixou-se a solução em agitação a uma temperatura de 40°C, para garantir que a solução ao passar pelo bico atomizador não tivesse um aumento da viscosidade e entupisse o bico. O processamento ocorreu normalmente sem entupimentos. Contando os 5 primeiros minutos e os 5 últimos minutos de processo somente com clorofórmio e o tempo de processamento da solução EVA-argila, o tempo total de processamento foi de 1,5 horas. O consumo de gás nitrogênio foi em torno de 1/8 de cilindro.

Após o processamento, as partículas obtidas foram retiradas do frasco coletor (Figura 3.4a). Uma parte das partículas ficou retida na parede do ciclone (Figura 3.4b) e foram recuperadas com uma espátula de silicone. A

eficiência do equipamento foi de 50%, pois utilizou-se 12 g de material (6 g de EVA e 6 g de argila) e obteve-se 6 g de pó concentrado de EVA/argila como produto final. Isso se deve ao fato de que boa parte do material atomizado ficou retida na vidraria formando uma casca de partículas aglomeradas no cilindro principal (Figura 3.4c). Além disso, parte das partículas atomizadas são muito finas e não são separadas do fluxo de ar pelo ciclone, sendo retidas no filtro de saída para evitar o acúmulo dessas no aspirador e no Inert Loop. A eficiência do processo poderia ser melhorada futuramente, com a utilização de equipamentos industriais com outras configurações, dimensões e controles, manufaturados com outros materiais ao invés de vidro, como por exemplo aço inox.



Figura 3.4 Partículas obtidas no frasco coletor (a), partículas retidas na parede do ciclone (b), casca de partículas aglomeradas no cilindro principal (c).

Aproximadamente 200 mL de clorofórmio foram recuperados ao final do processo pelo Inert Loop, representando 50% do volume de solvente utilizado. O restante do solvente foi eliminado pelo sistema de exaustão. Futuramente, a recuperação do solvente pode ser melhorada utilizando sistemas de Inert Loop mais eficientes que trabalham em temperaturas menores permitindo o resfriamento mais rápido do solvente e evitando a eliminação no ambiente.

Três outros lotes de pó concentrado de EVA-argila foram obtidos pelo processo de *spray drying* seguindo as mesmas condições acima apresentadas, permitindo a continuidade do processo de incorporação em matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE). A Figura 3.5 apresenta uma fotografia do pó concentrado de EVA-argila (proporção 1:1 em massa).



Figura 3.5 Fotografia do pó concentrado de EVA-argila obtido pelo processo de *spray drying* (proporção 1:1 em massa).

3.2.3.1 Rota 3 – Incorporação do concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de *spray drying* em LDPE

Com o intuito de obter nanocompósitos com o pó concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de *spray drying*, procedeu-se a incorporação do concentrado em matriz de polietileno de baixa densidade (LDPE). Os materiais utilizados foram:

- LDPE comercial (Braskem, BF0323HC; IF 0,32 g/10min; densidade 0,923 g/cm³; específico para extrusão de filmes [28]);
- Pó concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de *spray drying* (conforme item, 3.2.3), na proporção de 1:1 em massa de EVA/argila Cloisite[®] 20A.

Foi realizada a moagem criogênica dos pellets de LDPE, utilizando-se um moinho universal M20 (Ika[®] Works), com velocidade máxima de 2000 rpm e seleção do pó moído em peneira malha 500 µm. Procedeu-se a secagem do LDPE moído e do pó concentrado de EVA/argila em uma estufa de ar circulante, a uma temperatura de 60°C, por 24 horas.

Um nanocompósito (denominado “S”) de LDPE-EVA/argila contendo 6% em massa do pó concentrado de EVA-argila (3% em massa de argila) foi processado através da mistura no estado fundido em uma mini-extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo MT19TC (B&P; 19 mm de diâmetro; L/D de 25), com velocidade das roscas a 100 rpm, vazão de 0,6 kg/h e com um perfil de temperatura de: T1 igual a 140 °C, T2 igual a 150 °C, T3 igual a 170 °C, T4 igual a 175°C e T5 igual a 180 °C. O perfil da rosca utilizada é apresentado na Figura 3.6. O material obtido foi cortado em forma de grânulos.

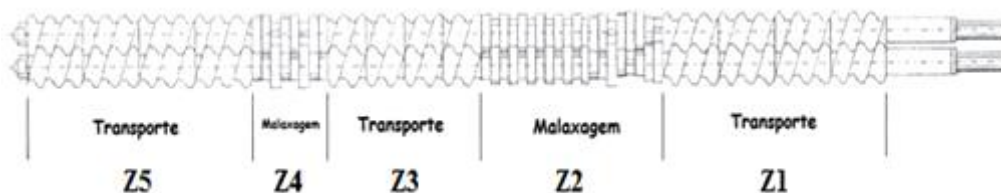


Figura 3.6 Perfil de rosca utilizado no processamento através da mistura no estado fundido em uma mini-extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo MT19TC.

Para efeitos de comparação, produziu-se ainda uma matriz de LDPE/EVA (denominada “Blenda”) e um nanocompósito convencional (denominado “C”) de LDPE-EVA-argila contendo 3% em massa de EVA e 3% em massa de argila (mistura de todos os componentes no estado fundido). Os pellets de LDPE e EVA e a argila Cloisite 20A foram secos em uma estufa de

ar circulante, a uma temperatura de 60°C por 24 horas e após foram processados nas mesmas condições anteriormente apresentadas.

As misturas obtidas em forma de grânulos foram secas em estufa de ar circulante a 60 °C durante 24 horas e filmes planos uniaxiais foram produzidos em uma mini-extrusora monorosca de escala laboratorial modelo LAB-16 (AX Plásticos, 16 mm de diâmetro; L/D de 26) acoplada a uma matriz plana. As seguintes condições de processamento foram utilizadas: rotação da rosca: 50 rpm; perfil de temperatura: T1 igual a 110 °C, T2 igual a 165 °C e T3 igual a 180 °C; velocidade de puxamento: rolo 1 igual a 2,45 rpm, Puxador igual a 1,40 rpm e Bobina igual a 1,30 rpm.

3.2.3.2 Rota 3 – Caracterização do concentrado de EVA/argila obtido pelo processo de *spray drying* e do nanocompósito LDPE-EVA/argila

O pó concentrado de EVA-argila obtido pelo processo de *spray drying* foi caracterizado pela técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação/esfoliação da argila no EVA. Utilizou-se um difratômetro Rigaku (GE-Gerflex modelo RU 200B) com radiação do tubo CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), operando com 1200 W de potência a 40kV e 30 mA. O ensaio foi realizado na faixa de 2θ entre 2° a 40° a uma taxa de 2°/min e passo 0,032g/seg. Também foi realizada a análise da morfologia do pó obtido por *spray drying* através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) utilizando um microscópio Inspect S50 (fabricado pela FEI) com filamento de tungstênio.

Foi realizada a caracterização térmica dos filmes obtidos após os processos de extrusão. A análise termogravimétrica (TGA) verificou a estabilidade térmica dos materiais e o teor de argila organofílica incorporada. O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments (modelo TGA Q50) com nitrogênio como gás de arraste em fluxo constante de 90 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 750 °C sob atmosfera de N_2 .

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para determinar a influência da adição de argila no grau de cristalinidade dos materiais obtidos, bem como determinar a temperatura e a entalpia de fusão e analisar a cinética de cristalização das amostras. Para as análises utilizou-se o equipamento da TA Instruments (modelo QS100) com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min⁻¹. As amostras foram inicialmente aquecidas de -50 °C até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 3 minutos. Em seguida, foram resfriadas até -50 °C a uma taxa de 10 °C/min para determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 150°C a uma taxa de 10°C/min.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada para determinar as temperaturas de transição vítrea e subtransições das amostras produzidas, e observar a influência da argila nessas temperaturas e na resposta mecânica sob solitação dinâmica [65]. Utilizou-se um equipamento da TA Instruments (modelo Q800) que foi operado no modo de tração em filmes, a uma frequência de 1Hz, amplitude de 25µm, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e intervalo de temperatura de -100 a 100°C.

Para avaliar a morfologia do filme do Nanocompósito “S”, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com o intuito de verificar a obtenção de uma estrutura intercalada/esfoliada através do processo de *spray drying*. Para avaliar a morfologia dos filmes do Nanocompósito S, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV. As amostras foram embutidas em uma resina específica, para serem submetidas ao *trimming* e foram criogenicamente microtomadas com facas de diamante, por um ultramicrotomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -65 e -75°C e temperatura da faca em -50°C.

A resina utilizada para embutir a amostra de filme foi a resina conhecida como *Spurr*, que é uma composição de resina epóxi muito utilizada em microscopia eletrônica (A. R. Spurr, J. Ultrastruct. Res. 26(1969)31), com característica de baixa viscosidade e portanto possui alta capacidade de penetração na superfície da amostra. A composição utilizada nessa resina foi a

seguinte: ERL 3,4454 g (resina epóxi propriamente dita); DER 1,5126 g (flexibilizante); NSA 4,95798g (endurecedor); DMAE 0,0840g (acelerador). Adicionou-se todos estes componentes em um béquer, com o cuidado de se introduzir o DMAE por último. Misturou-se vigorosamente por alguns minutos e após isso verteu-se a resina no molde de silicone contendo uma secção do filme que se pretende analisar por TEM. Em seguida, a resina foi curada em um forno a 70 °C por 8 h, o que promove a formação de um bloco de resina com uma rigidez adequada para o seccionamento no ultramicrótomo.

Medidas de permeação ao oxigênio foram realizadas para comparar a permeabilidade dos filmes obtidos. Para a análise, utilizou-se uma célula de permeação de volume constante/pressão variável, construída no laboratório de permeação e sorção do DEMa-UFSCar, utilizando-se uma temperatura de 35°C, pressão entre 60 e 75 psi e aplicando vácuo na célula de permeação por 48 horas. A Figura 3.7 apresenta a fotografia do equipamento.

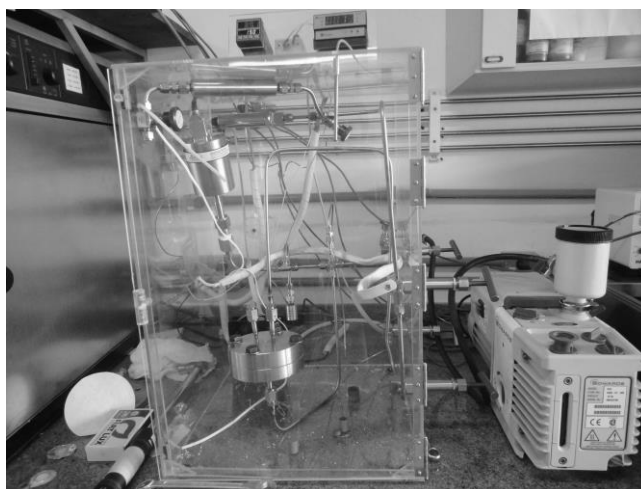


Figura 3.7 Célula de permeação construída no laboratório de permeação e sorção do DEMa-UFSCar.

3.3 Etapa 3 - Produção de filmes de nanocompósitos poliméricos de OMMT, caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases

Com base nos resultados obtidos nas etapas 1 e 2, procedeu-se a produção de filmes de nanocompósitos poliméricos de OMMT através de técnicas convencionais (mistura no estado fundido) e comparação com os filmes produzidos com o pó concentrado de OMMT/polímero obtidos pelo processo de *spray drying*, com o propósito de realizar a caracterização e correlação com as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases.

As seguintes etapas foram realizadas:

- Etapa 3A: Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 1:1 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, mistura em um misturador termocinético de alto cisalhamento (*Drais*) e mistura no estado fundido em extrusora, utilizando dois tipos de EVA's com diferentes teores de acetato de vinila (%VA); o objetivo dessa etapa foi entender a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila na morfologia dos concentrados de EVA-OMMT;
- Etapa 3B: Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos na etapa 3A, através da mistura no estado fundido em extrusora e produção de filmes planos desses nanocompósitos em extrusora de bancada, utilizando três tipos de LLDPE's com diferentes índices de fluidez (IF); o objetivo dessa etapa foi entender a influência dos diferentes índices de fluidez da matriz na morfologia e nas propriedades dos nanocompósitos LLDPE/EVA-OMMT;
- Etapa 3C: Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora, utilizando dois tipos de EVA's com diferentes teores de acetato de vinila (%VA); o objetivo dessa etapa foi entender a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila na morfologia dos concentrados de EVA-OMMT, quando são utilizados diferentes teores de argila;

- Etapa 3D: Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5; 5 e 7% de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos pelo processo de *spray drying* da etapa 3C, através da mistura no estado fundido em extrusora e produção de filmes planos desses nanocompósitos em extrusora de bancada, utilizando a matriz de LLDPE/EVA que apresentou os melhores resultados na etapa 3B.

3.3.1 Etapa 3A - Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 1:1 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, Drais e mistura no estado fundido em extrusora

Com o objetivo de entender a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila na morfologia dos concentrados de EVA-OMMT, foram utilizados os seguintes materiais:

- Argila montmorilonita organofílica OMMT (*Cloisite*[®] 20A, produzida pela Southern Clay Products Inc.);
- Copolímero de etileno-acetato de vinila EVA (Braskem, TN 2020; IF de 2,0 g/10min; teor de acetato de vinila de 8,5%; densidade 0,931 g/cm³; T_m 100 °C; ponto de amolecimento Vicat de 79 °C; utilizado em filmes termoencolhíveis e sacaria industrial [28]);
- Copolímero de etileno-acetato de vinila EVA (Braskem, PN 2021; IF de 2,1 g/10min; teor de acetato de vinila de 19%; densidade 0,940 g/cm³; T_m 86 °C; ponto de amolecimento Vicat de 61 °C; utilizado em placas expandidas e reticuladas para uso no setor de calçados; tubos, perfis e blendas poliméricas [28]).

6 concentrados de EVA-OMMT foram produzidos, conforme o esquema abaixo:

- 1) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 8,5%VA, pelo processo de *spray drying* (conforme metodologia descrita no item 3.2.3, com condições específicas);

- 2) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 19%VA, pelo processo de *spray drying* (conforme metodologia descrita no item 3.2.3);
- 3) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 8,5%VA, pelo processo *Drais*;
- 4) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 19%VA, pelo processo *Drais*;
- 5) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 8,5%VA, pelo processo de mistura no estado fundido por extrusora;
- 6) Concentrado de EVA-OMMT, contendo 1:1 em massa de EVA e argila, utilizando EVA com 19%VA, pelo processo de mistura no estado fundido por extrusora.

3.3.1.1 Etapa 3A – Condições de processamento dos concentrados por *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora

Os 2 concentrados produzidos por *spray drying* foram obtidos seguindo a metodologia descrita no item 3.2.3. Como condição específica da solução de EVA com 8,5%VA, as temperaturas e o tempo de preparação em clorofórmio foram de 80 °C (indicada na placa de aquecimento) e de 48 horas de agitação respectivamente e, após mistura com a dispersão de argila-clorofórmio, por 24 horas a 60 °C. Foi necessário repor parte do clorofórmio durante a solubilização e também após a mistura com a dispersão argila-clorofórmio devido à evaporação. Durante o processamento no *spray dryer*, a placa de aquecimento foi mantida a 60 °C para esse EVA com 8,5%VA. As outras condições permaneceram as mesmas definidas no item 3.2.3.

Os 2 concentrados produzidos pelo processo *Drais* foram preparados em um homogeneizador da MH Equipamentos Ltda. Os materiais foram inicialmente secos em estufa de ar circulante a uma temperatura de 60°C por 24 horas e após foram adicionados na câmara do homogeneizador e misturados com uma rotação de 3000 rpm até a observação da diminuição do

torque do registrador. Logo em seguida, as misturas obtidas, ainda quentes, foram prensadas em forma de placas em uma prensa hidráulica aquecida a 160 °C. Após o resfriamento, as placas foram picotadas em uma guilhotina e moídas com auxílio de um moinho criogênico universal M20 (*Ika® Works*), com velocidade máxima de 2000 rpm e seleção do pó moído em peneira malha 500 µm. Procedeu-se a secagem dos pós resultantes em estufa de ar circulante a uma temperatura de 60 °C por 24 horas.

Os 2 concentrados produzidos pela mistura no estado fundido foram preparados em uma mini-extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo MT19TC (B&P; 19 mm de diâmetro; L/D de 25), com velocidade das roscas a 100 rpm, vazão de 0,6 kg/h e com um perfil de temperatura de:

- Concentrado de EVA8,5%VA-OMMT: T1 igual a 135 °C, T2 igual a 145 °C, T3 igual a 160 °C, T4 igual a 175 °C e T5 igual a 185 °C;
- Concentrado de EVA19%VA-OMMT: T1 igual a 105 °C, T2 igual a 115 °C, T3 igual a 130 °C, T4 igual a 145 °C e T5 igual a 155 °C.

Essas diferenças no perfil de temperatura se devem à observação da qualidade do processo de extrusão e também das condições de processamento recomendadas nas fichas técnicas do fabricante (utilizadas para iniciar os processamentos), que informou:

- EVA 8,5%VA: indicado para extrusão de filme tubular, com perfil de temperatura entre 135 e 185 °C [28];
- EVA 19%VA: indicado para mistura (bambury) entre 100 e 120 °C, homogeneização (calandra) entre 80 e 90 °C e prensagem entre 160 e 175 °C [28].

Os materiais obtidos pelo processo de extrusão foram cortados em forma de grânulos. Após, foram secos e moídos com auxílio de um moinho criogênico universal M20 (*Ika® Works*), com velocidade máxima de 2000 rpm e seleção do pó moído em peneira malha 500 µm. Procedeu-se a secagem dos pós resultantes em estufa de ar circulante a uma temperatura de 60 °C por 24 horas.

3.3.1.2 Etapa 3A – Caracterização dos concentrados de EVA-argila obtidos pelos processos de *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora

Os pós concentrados de EVA-argila obtidos pelo processos de *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação/esfoliação da argila nos EVA's e a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila (%VA). Utilizou-se um difratômetro Rigaku (GE-Gerflex modelo RU 200B) com radiação do tubo CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), operando com 1200 W de potência a 40kV e 30 mA. O ensaio foi realizado na faixa de 2θ entre $1,6^\circ$ a 40° a uma taxa de $1,2^\circ/\text{min}$ e passo $0,02^\circ/\text{seg}$.

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) dos concentrados, onde se verificou a estabilidade térmica dos materiais e o teor de argila organofílica incorporada. O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments (modelo TGA Q50) com nitrogênio como gás de arraste em fluxo constante de 90 ml/min , a uma taxa de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$, a partir da temperatura ambiente até $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sob atmosfera de N_2 .

3.3.2 Etapa 3B - Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos na etapa 3A

Foi realizada a incorporação dos pós concentrados de EVA-OMMT produzidos na etapa 3A em três polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE) com índices de fluidez diferentes. Os motivos da escolha dos LLDPE's se devem às recentes aplicações dessa resina em estudos realizados pelo grupo de pesquisa [20,59] e à disponibilidade dessas resinas para os testes em diferentes índices de fluidez, buscando entender a influência da

matriz na morfologia e nas propriedades dos nanocompósitos, conforme apresentado abaixo:

- LLDPE 0,7 (LF0720/21AF, Braskem; IF 0,7 g/10min; densidade 0,921 g/cm³; utilizado na extrusão de filmes tubulares); é um copolímero produzido pelo processo *Unipol*[®], fornecido em forma de grânulos [28];
- LLDPE 1,5 (Amostra DOW; IF 1,5 g/10min; densidade 0,918 g/cm³); é uma amostra de copolímero de buteno-1, em forma de flocos;
- LLDPE 29 (IC 32, Braskem; IF 29 g/10min; densidade 0,924 g/cm³; utilizado em moldagem por injeção de tampas, utilidades domésticas e produção de *master batch*); é um copolímero de buteno-1, de distribuição de peso molecular estreita, produzido pelo processo de solução; em forma de grânulos [28].

3.3.2.1 Etapa 3B – Condições de processamento dos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila

Os LLDPE's foram moídos com auxílio de um moinho criogênico universal M20 (*Ika*[®] Works), com velocidade máxima de 2000 rpm e seleção do pó moído em peneira malha 500 µm. Somente o LLDPE com IF de 1,5 não foi moído, pois o mesmo já apresentava-se em forma de flocos. Procedeu-se a secagem dos LLDPE's resultantes em estufa de ar circulante a uma temperatura de 60 °C por 24 horas.

A incorporação dos pós concentrados nas matrizes foi realizada através da mistura no estado fundido, na proporção de 3,5% em massa de argila (considerando os resíduos analisados por TGA tanto da argila pura quanto dos pós concentrados obtidos na etapa 3A). Foi utilizada uma mini-extrusora de rosca-dupla co-rotacional modelo MT19TC (B&P; 19 mm de diâmetro; L/D de 25), com velocidade das roscas a 100 rpm, vazão de 0,6 kg/h e com um perfil de temperatura de:

- Misturas com LLDPE 0,7: T1 igual a 150 °C, T2 igual a 170 °C, T3 igual a 180 °C, T4 igual a 190 °C e T5 igual a 195 °C;

- Misturas com LLDPE 1,5 e LLDPE 29: T1 igual a 140 °C, T2 igual a 150 °C, T3 igual a 170 °C, T4 igual a 175 °C e T5 igual a 180 °C.

Essas diferenças no perfil de temperatura se devem à observação da qualidade do processo de extrusão e também das condições de processamento recomendadas nas fichas técnicas do fabricante (utilizadas para iniciar os processamentos), que informou:

- LLDPE 0,7: indicado para extrusão de filme tubular, com perfil de temperatura entre 180 e 210 °C [28];
- LLDPE 1,5: por ser uma amostra, não havia indicação do fabricante; utilizou-se a temperatura do LLDPE 29;
- LLDPE 29: indicado para moldagem por injeção, com perfil de temperatura entre 150 e 200 °C [28].

Os materiais obtidos foram cortados em forma de grânulos e foram secos em estufa de ar circulante a 60 °C durante 24 horas. Filmes planos uniaxiais foram produzidos em uma mini-extrusora monorosca de escala laboratorial modelo LAB-16 (AX Plásticos, 16 mm de diâmetro; L/D de 26) acoplada a uma matriz plana. As seguintes condições de processamento foram utilizadas: rotação da rosca: 50 rpm; perfil de temperatura: T1 igual a 160 °C, T2 igual a 180 °C e T3 igual a 200 °C; velocidade de puxamento:

- LLDPE 0,7 e LLDPE 1,5: rolo 1 igual a 1,2 rpm, Puxador igual a 1,0 rpm e Bobina igual a 0,8 rpm;
- LLDPE 29: rolo 1 igual a 1,7 rpm, Puxador igual a 1,7 rpm e Bobina igual a 1,7 rpm.

Filmes planos das matrizes de LLDPE, de EVA e de LLDPE/EVA sem a incorporação de argila (que representam os filmes “brancos” dos nanocompósitos) foram preparados nas mesmas condições de processamento nas extrusoras (com exceção dos EVA’s puros). Os materiais utilizados nesses filmes (LLDPE’s e EVA’s) foram moídos e secos antes da mistura no estado fundido, seguindo os mesmos métodos de moagem e secagem descritos no início dessa etapa 3B. Para os filmes com 100% de EVA, as temperaturas

utilizadas na mini-extrusora de rosca-dupla e na mini-extrusora monorosca foram:

- EVA com 8,5%VA: rosca dupla com perfil de temperatura T1 igual a 135 °C, T2 igual a 145 °C, T3 igual a 160 °C, T4 igual a 175 °C e T5 igual a 185 °C; monorosca com perfil de temperatura T1 igual a 145 °C, T2 igual a 175 °C e T3 igual a 185 °C e velocidade de puxamento Rolo 1 igual a 1,2 rpm, Puxador igual a 1,0 rpm e Bobina igual a 0,8 rpm;

- EVA com 19%VA: rosca dupla com perfil de temperatura T1 igual a 105 °C, T2 igual a 115 °C, T3 igual a 130 °C, T4 igual a 145 °C e T5 igual a 155 °C; monorosca com perfil de temperatura T1 igual a 115 °C, T2 igual a 145 °C e T3 igual a 155 °C e velocidade de puxamento Rolo 1 igual a 1,2 rpm, Puxador igual a 1,0 rpm e Bobina igual a 0,8 rpm.

A Tabela 3.1 apresenta as composições dos 29 filmes obtidos após a etapa 3B. Os filmes 1, 2 e 3 são as matrizes de LLDPE's com diferentes índices de fluidez. Os filmes identificados de 4 a 21 representam os nanocompósitos. Os filmes identificados com letras são as blendas com diferentes percentuais de EVA (esses filmes se repetem na tabela somente para mostrar qual filme de nanocompósito é referente à esse filme branco). Os filmes O e P foram produzidos com 100% de EVA. Na coluna "Matriz - MFI" verifica-se a matriz e o índice de fluidez informado pelos fabricantes. Na coluna "%OMMT" é informado o percentual em massa de argila (teórico, já descontada a umidade e a quantidade de modificador orgânico detectada nas análises de TGA). A coluna "Processo" indica o tipo de processamento utilizado para obtenção dos concentrados de EVA-OMMT (na proporção 1:1 em massa), sendo "SD" para *spray drying*, "DS" para *Drais* e "EX" para extrusora. Na coluna "%VA EVA", observa-se o %VA informado pelo fabricante no EVA utilizado. A coluna "Blenda" apresenta as respectivas matrizes de LLDPE/EVA (que representam os filmes "brancos" dos nanocompósitos) obtidas sem a incorporação de argila. A coluna "%EVA" indica o percentual em massa teórico de EVA na blenda LLDPE/EVA, desconsiderando a quantidade de argila adicionada e a coluna "%VA" apresenta o percentual teórico final de acetato de vinila nas blendas.

Tabela 3.1 Composição dos filmes obtidos na etapa 3B.

Amostra	Matriz - MFI	%OMMT	Processo	%VA EVA	Blenda	%EVA	%VA
1	LLDPE 0,7	-	-	-	-	-	-
2	LLDPE 1,5	-	-	-	-	-	-
3	LLDPE 29	-	-	-	-	-	-
O	EVA 2,0	-	-	8,5% VA	-	100	8,5
P	EVA 2,1	-	-	19% VA	-	100	19
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5% VA	M	6	0,5
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	M	6	0,5
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5% VA	K	6	0,5
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	K	6	0,5
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5% VA	J	6	0,5
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	J	6	0,5
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19% VA	N	6	1,1
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19% VA	N	6	1,1
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19% VA	L	6	1,1
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19% VA	L	6	1,1
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19% VA	B	6	1,1
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	B	6	1,1
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5% VA	M	6	0,5
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	M	6	0,5
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5% VA	K	6	0,5
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	K	6	0,5
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5% VA	J	6	0,5
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	J	6	0,5
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19% VA	N	6	1,1
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19% VA	N	6	1,1
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19% VA	L	6	1,1
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19% VA	L	6	1,1
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19% VA	B	6	1,1
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	B	6	1,1
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5% VA	M	6	0,5
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	M	6	0,5
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5% VA	K	6	0,5
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	K	6	0,5
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5% VA	J	6	0,5
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5% VA	J	6	0,5
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19% VA	N	6	1,1
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19% VA	N	6	1,1
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19% VA	L	6	1,1
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19% VA	L	6	1,1
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19% VA	B	6	1,1
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	B	6	1,1

3.3.2.2 Etapa 3B – Caracterização dos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% de argila

Foram realizadas medidas do índice de fluidez (MFI) das resinas em um plastômero MI-1 (DSM Instrumentação Científica Ltda). As medidas foram realizadas a 190 °C e carga de 2,16 Kg, de acordo com a norma ASTM D 1238-79 [94]. Os valores do índice de fluidez correspondem a uma média de dez medições realizadas.

Os nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5% em massa de argila foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação/esfoliação da argila, e a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila (%VA). Utilizou-se um difratômetro Rigaku (GE-Gerflex modelo RU 200B) com radiação do tubo CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$), operando com 1200 W de potência a 40kV e 30 mA. O ensaio foi realizado na faixa de 2θ entre $1,6^\circ$ a 40° a uma taxa de $1,2^\circ/\text{min}$ e passo $0,02^\circ/\text{seg}$.

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) dos nanocompósitos, onde se verificou a estabilidade térmica dos materiais e o teor de argila organofílica incorporada. O ensaio foi realizado em um equipamento da TA Instruments (modelo TGA Q50) com nitrogênio como gás de arraste em fluxo constante de 90 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 750 °C sob atmosfera de N_2 .

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para determinar a influência da adição de argila no grau de cristalinidade dos materiais obtidos, bem como determinar a temperatura e a entalpia de fusão e analisar a cinética de cristalização das amostras. Para as análises utilizou-se o equipamento da TA Instruments (modelo QS100) com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. As amostras foram inicialmente aquecidas de -50 °C até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 3 minutos. Em seguida, foram resfriadas até -50 °C a uma taxa de 10 °C/min para

determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 150°C a uma taxa de 10°C/min.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada para determinar as temperaturas de transição vítrea e subtransições das amostras produzidas, e observar a influência da argila nessas temperaturas e na resposta mecânica sob solitação dinâmica [95]. Utilizou-se um equipamento da TA Instruments (modelo Q800) que foi operado no modo de tração em filmes, a uma frequência de 1Hz, amplitude de 25 μ m, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e intervalo de temperatura de -125 a 90°C.

Para avaliar a morfologia dos nanocompósitos, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com o intuito de verificar a obtenção de uma estrutura intercalada/esfoliada através dos processos utilizados. Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV. As amostras foram embutidas em uma resina específica, para serem submetidas ao *trimming* e foram criogenicamente microtomadas com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -65 e -75 °C e temperatura da faca em -50 °C.

Adicionalmente, os filmes foram caracterizados através de microscopia óptica. Foi utilizada a técnica de microscopia óptica confocal de varredura a laser, através de um microscópio Olympus (3D *Measuring Laser Microscope* OLS 4100), utilizando o acessório de luz polarizada. Foi realizada a análise da rugosidade das amostras através da interpretação das imagens obtidas.

Medidas de permeação ao oxigênio foram realizadas para comparar a permeabilidade dos filmes obtidos e compreender o efeito da inclusão da argila na barreira e resistência ao transporte de gases orgânicos em função das condições de processamento. Para a análise, utilizou-se o equipamento OX-TRAN (modelo 2/21 T MOCON). As taxas de permeabilidade ao oxigênio foram determinadas pelo método coulométrico, seguindo o método descrito na norma ASTM D 3985-05 [96]. A Figura 3.8 apresenta uma ilustração do sistema de permeabilidade a gás, onde a célula de permeação de oxigênio possui duas

câmaras, uma interior e outra exterior. Na câmara exterior há a entrada do gás permeante e na câmara interior há a entrada do gás de arraste. O filme polimérico fica localizado entre as duas câmaras. Um sensor na câmara exterior monitora a quantidade de gás que está atravessando o filme.

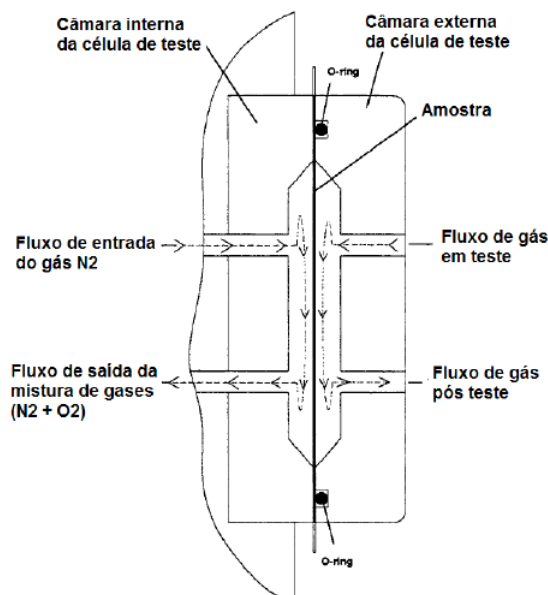


Figura 3.8 Ilustração do sistema de permeabilidade a gás [96].

Os corpos de prova foram colados em máscaras de alumínio com área efetiva de permeação de 5 cm^2 , com espessura média de $90 \text{ }\mu\text{m}$. O gás permeante foi oxigênio, com 99,999% de pureza e o gás de arraste foi a mistura padrão primária N_2/H_2 com 98% de N_2 e 2% de H_2 (ABNT 218-2). O fluxo de oxigênio durante o ensaio foi de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. O tempo de condicionamento foi de 2 horas, com tempo de medição de 30 minutos até um período de convergência de 3 (modo de convergência por ciclos). Os ensaios foram realizados em duplicata. O resultado é expresso através da taxa de permeabilidade ao oxigênio (TP_{O_2}) em $\text{cc}/\text{m}^2.\text{dia}$ e o coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) é obtido através da equação 3.1:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{\text{TP}_{\text{O}_2} \cdot e}{p_{\text{O}_2}} \quad (3.1)$$

Onde:

- e é a espessura média do filme (mm) medida em 5 pontos diferentes dentro da área efetiva de permeação de 5 cm²;

- p_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio na câmara de teste (1 atm), visto que a pressão parcial de oxigênio na câmara de gás de arraste é considerada nula. Os valores do coeficiente de permeabilidade foram obtidos em cc.mil/m².dia.atm e foram transformados para unidade de Barrer:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$$

3.3.3 Etapa 3C - Produção e caracterização de concentrados de EVA-OMMT na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, *Drais* e extrusora

Foram produzidos concentrados de EVA-OMMT na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora, utilizando os dois EVA's com diferentes teores de acetato de vinila (8,5 e 19%VA). O objetivo dessa etapa foi entender a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila na morfologia dos concentrados de EVA-OMMT, quando são utilizados diferentes teores de argila nos concentrados.

Os pós concentrados foram obtidos seguindo a metodologia descrita na etapa 3A (item 3.3.1) e caracterizados conforme o item 3.3.1.2. Foi utilizada a técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação/esfoliação da argila nos EVA's e a influência dos diferentes processamentos e dos diferentes teores de acetato de vinila (%VA) e argila. Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) dos concentrados, onde se verificou a estabilidade térmica dos materiais e o teor de argila organofílica incorporada. Também foi realizada a análise da morfologia dos pós obtidos por *spray drying*, verificando possíveis diferenças quando ao uso de diferentes EVA's e teores de argila, através da técnica de Microscopia Eletrônica de

Varredura (SEM), com microanálise de raios-X, utilizando um microscópio Inspect S50 (fabricado pela FEI) com filamento de tungstênio.

3.3.4 Etapa 3D – Produção e caracterização de nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5; 5 e 7% de argila

Foram produzidos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5; 5 e 7% em massa de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos pelo processo de *spray drying* da etapa 3C, através da mistura no estado fundido em extrusora e produção de filmes planos desses nanocompósitos em extrusora de bancada, utilizando a matriz de LLDPE/EVA que apresentou os melhores resultados na etapa 3B. O objetivo dessa etapa foi entender a influência dos diferentes teores de argila (dos concentrados de *spray drying*) nas propriedades dos nanocompósitos. Os percentuais de 3,5; 5 e 7% em massa de argila foram calculados considerando as quantidades reais de argila nos concentrados de *spray drying* (já descontada a umidade e a quantidade de modificador orgânico detectada nas análises de TGA).

Os nanocompósitos foram produzidos seguindo a metodologia descrita na etapa 3B (item 3.3.2). A Tabela 3.2 apresenta as composições dos 20 filmes obtidos após a etapa 3D. Na coluna “Matriz - MFI” verifica-se a matriz e o índice de fluidez informado pelos fabricantes. Na coluna “%OMMT” é informado o percentual em massa teórico de argila. A coluna “Processo OMMT:EVA” indica que os concentrados foram produzidos pelo processo de *spray drying* e também mostra as concentrações em massa teóricas de argila e EVA no concentrado. Na coluna “%VA EVA”, observa-se o %VA informado pelo fabricante no EVA utilizado. A coluna “Blenda” apresenta as respectivas matrizes de LLDPE/EVA (que representam os filmes “brancos” dos nanocompósitos) obtidas sem a incorporação de argila. A coluna “%EVA” indica o percentual em massa teórico de EVA na blenda LLDPE/EVA, desconsiderando a quantidade de argila adicionada e a coluna “%VA” apresenta o percentual teórico final de acetato de vinila nas blendas. Os nanocompósitos foram caracterizados conforme a etapa 3B (item 3.3.2.2).

Tabela 3.2 Composição dos filmes obtidos na etapa 3D.

Amostra	Matriz - MFI	%MMT	Processo EVA:OMMT	%VA EVA	Blenda	%EVA	%VA
3	LLDPE 29	-	-	-	-	-	-
P	EVA 2,1	-	-	19% VA	-	100	19
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD 1:1	19% VA	B	6	1,1
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	B	6	1,1
22	LLDPE 29	5%	SD 1:1	19% VA	E	8,8%	1,7
E	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	E	8,8%	1,7
23	LLDPE 29	7%	SD 1:1	19% VA	H	12,7%	2,4
H	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	H	12,7%	2,4
24	LLDPE 29	3,5%	SD 3:1	19% VA	A	17,9%	3,4
A	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	A	17,9%	3,4
25	LLDPE 29	5%	SD 3:1	19% VA	D	26,3%	5,0
D	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	D	26,3%	5,0
26	LLDPE 29	7%	SD 3:1	19% VA	G	38,2%	7,3
G	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	G	38,2%	7,3
27	LLDPE 29	3,5%	SD 1:3	19% VA	C	2%	0,4
C	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	C	2%	0,4
28	LLDPE 29	5%	SD 1:3	19% VA	F	2,9%	0,6
F	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	F	2,9%	0,6
29	LLDPE 29	7%	SD 1:3	19% VA	I	4,2%	0,8
I	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19% VA	I	4,2%	0,8

Adicionalmente, foi realizada a Microscopia de Força Atômica (AFM), com o objetivo de complementar os resultados de microscopia óptica e microscopia eletrônica de transmissão, buscando identificar diferenças morfológicas entre os nanocompósitos. Foi utilizado um microscópio de força atômica da empresa Bruker (modelo *NanoScope V*) com sistema *Multimode 8* com *ScanAsyst*. O sistema foi utilizado no modo *Taping Mode – QMNm Peak Force*, com *scanner E* (série 9232EVLRL), ponta modelo *Scanasyst-air (Silicon Tip, Nitride lever)*, *cantilever T 600 nm* (f_0 50-90 kHz, K 0,4 N/m). Nesse modo *Taping Mode – QMN Peak Force*, além das informações de topografia e fase, os sistema permite interpretar o sinal de *Peak Force* e transformá-lo em resultados que são apresentados em forma de imagem, permitindo avaliar diferenças de: módulo, adesão, deformação e dissipação. O sistema foi calibrado na condição TAP150A, adequada para análise de polímeros da família dos polietilenos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Etapa 2 - Avaliação da Estabilidade Térmica da Argila Organofílica

A Figura 4.1 apresenta o resultado da análise termogravimétrica da argila organofílica *Cloisite*[®] 20A.

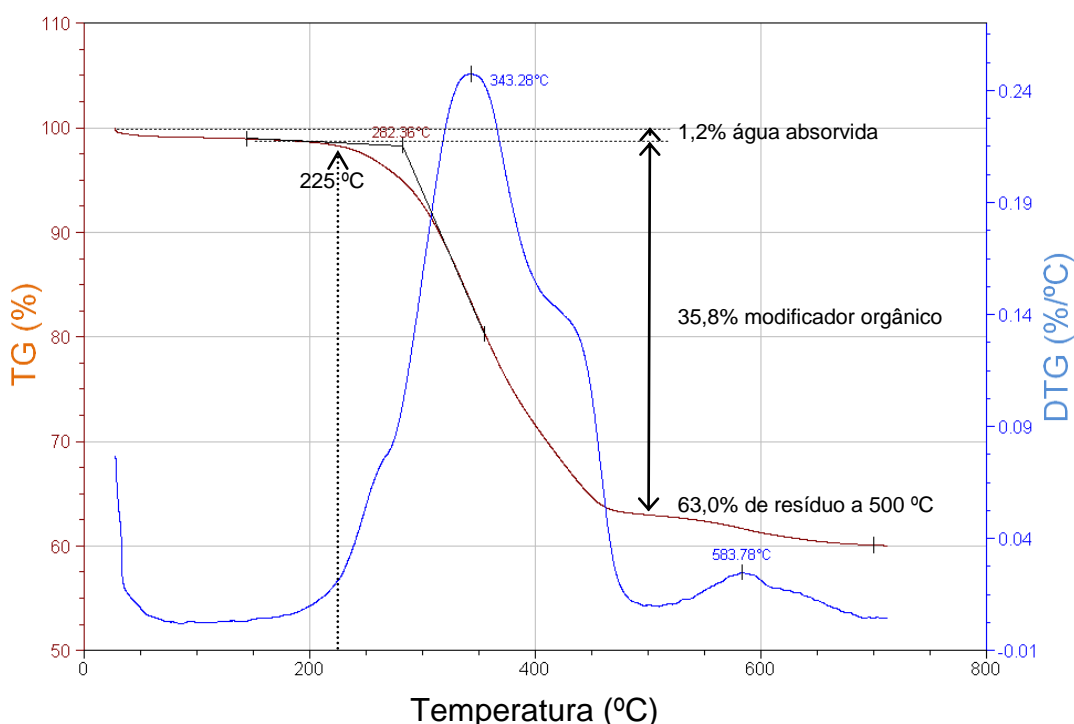


Figura 4.1 Análise termogravimétrica da argila organofílica *Cloisite*[®] 20A. O gráfico vermelho representa o percentual de perda de massa e o gráfico azul representa a primeira derivada dos resultados de perda de massa.

A decomposição térmica da argila pode ser dividida em quatro regiões ou faixas de temperatura:

- Faixa I: entre a temperatura ambiente e 180 °C ocorre a evaporação de água absorvida e produtos voláteis com baixa temperatura de evaporação;
- Faixa II: entre 200 e 500 °C ocorre a pirólise das substâncias orgânicas, como o modificador orgânico da superfície da argila;
- Faixa III: entre 500 e 700 °C ocorre a de-hidroilação do alumino-silicato;

- Faixa IV: entre 700 e 1000 °C ocorre a evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais.

Observa-se pela análise da Figura 4.1 que até a temperatura de 180 °C, ocorreu a perda de 1,2% de massa da amostra, devido principalmente à perda de umidade pela evaporação de água absorvida. Esse resultado está coerente com a umidade inferior a 2% informada pelo fabricante. A partir de 282 °C, inicia-se uma acentuada perda de massa, relativa a decomposição e desprendimento do surfactante modificador da superfície da argila e também a queima de possíveis impurezas orgânicas presentes na amostra. Na temperatura de 500 °C, o percentual de resíduo detectado foi de 63%, indicando uma perda de massa de 37%, muito próximo ao valor de 38% indicado pelo fabricante. Esse valor de perda de massa foi utilizado para o cálculo da quantidade de argila nas formulações dos nanocompósitos.

Para se determinar a estabilidade térmica da argila, foram determinadas as temperaturas de início da acentuada perda de massa (282 °C) e máxima taxa de perda de massa, apontada através do pico da primeira derivada dos resultados de perda de massa (gráfico azul), com o valor de 343 °C. Porém, percebe-se que ocorre perda de massa mesmo antes dessas temperaturas, principalmente a partir de 225 °C com o início da perda de massa relacionada a decomposição do surfactante. Assim, essa temperatura de início da perda de massa foi considerada como indicativa da estabilidade térmica da argila. Dessa forma, é necessário cuidado durante o processamento no estado fundido de nanocompósitos poliméricos com argila, visto que a somatória da temperatura de processamento mais a contribuição cisalhante pode provocar a retirada do modificador orgânico, alterando as interações interfaciais e a morfologia.

Entre 500 e 700 °C observa-se a de-hidroxilação do alumínio-silicato, com um pico da primeira derivada dos resultados de perda de massa na temperatura de 584 °C. Essa decomposição não afeta os processamentos dos nanocompósitos poliméricos, pois as temperaturas normalmente não atingem esses níveis.

4.2 Etapa 2 - Análise dos resultados de Difração de Raios-X

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas obtidos por difração de raios-X da argila *Cloisite 20A* (denominada OMMT) e do pó concentrado de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa (denominado Nanocompósito EVA/OMMT) obtido pelo processo de *spray drying*, respectivamente.

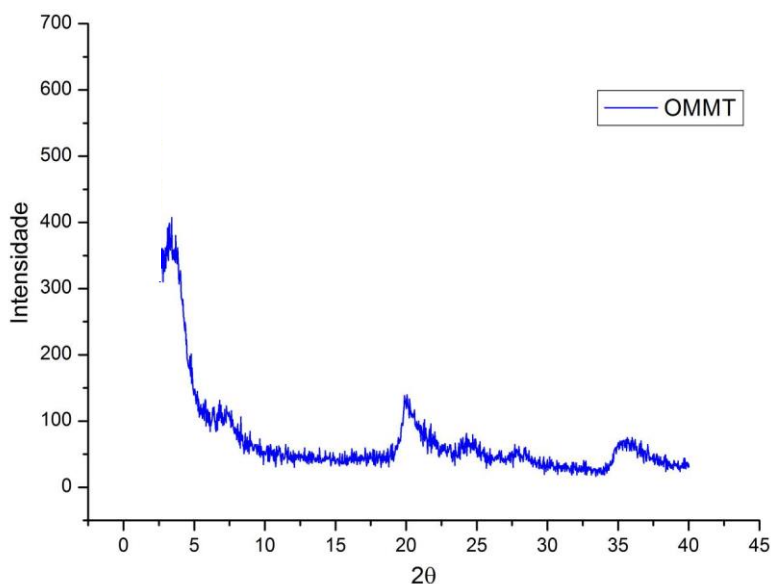


Figura 4.2 Difratograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) da OMMT.

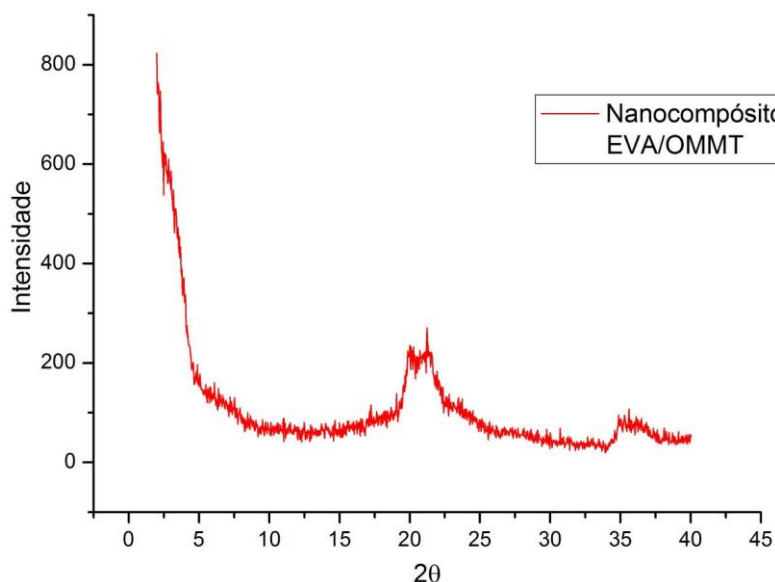


Figura 4.3 Difratograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) do pó concentrado de EVA/OMMT (na concentração 1:1) obtido pelo processo de *spray drying*.

Pode-se observar no difratograma da Figura 4.2 os picos existentes em 2θ para a argila *Cloisite 20A* bem próximos aos picos de $3,60^\circ$, $7,27^\circ$ e $19,98^\circ$, que são os picos característicos da argila. Para um nanocompósito intercalado, o pico (001) da argila tende a se deslocar para ângulos menores devido ao aumento do espaçamento basal entre as lamelas da argila. Já para um nanocompósito esfoliado não há a presença de picos no difratograma devido à perda de regularidade estrutural das camadas de argila [6].

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas das análises da OMMT e do Nanocompósito em escalas maiores para uma melhor observação. É possível observar que o pico característico da OMMT está em 2θ igual à $3,41^\circ$ e, utilizando a lei de Bragg, é possível calcular a distância planar que é d_{001} igual à 2,60 nm, valores próximos aos reportados na literatura [66-67] e pelo fornecedor ($d_{001} = 2,42$ nm). Um pico de difração menor é observado próximo a 2θ igual à $7,28^\circ$ atribuído a reflexão (002) [97-101]. Nesse pico, a distância interplanar é d_{001} igual à 1,22 nm. Já para o nanocompósito, esses dois picos característicos deslocaram para ângulos menores. Mesmo não muito aparentes, é possível observar que o pico de 2θ igual à $3,41^\circ$ foi para 2θ igual à $2,83^\circ$ e o de 2θ igual à $7,28^\circ$ foi para 2θ igual à $6,74^\circ$, tendo distâncias interplanares de d_{001} igual à 3,13 nm e d_{001} igual à 1,31 nm, respectivamente.

Assim, os resultados apresentados indicam que existe a possibilidade de ter ocorrido uma intercalação das lamelas de argila com o EVA durante o processo de *spray drying*, pois pela difração de raios-X os espaçamentos basais entre as camadas de argila aumentaram. Entretanto, não é possível provar que realmente obteve-se essa estrutura (ou mesmo uma estrutura esfoliada), pois os picos no difratograma do nanocompósito EVA/OMMT não são tão visíveis, podendo haver uma interpretação errada dos dados. Vários fatores, como o alargamento dos picos e diluição da argila no EVA, tornam a caracterização por raios-X passível de erro [6].

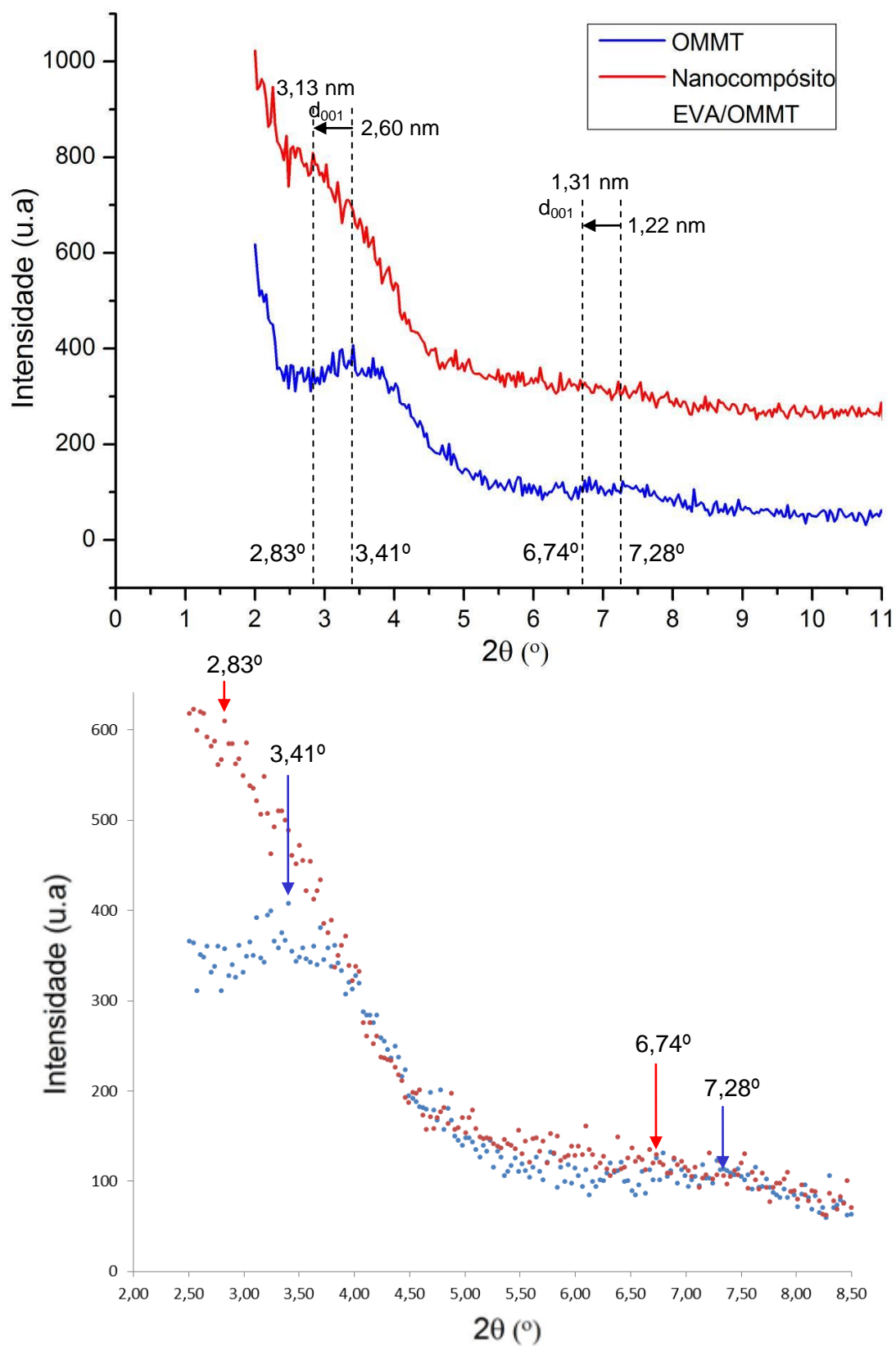


Figura 4.4 Difratoograma obtido por Difração de Raios-X (XRD) da OMMT e do nanocompósito.

4.3 Etapa 2 - Microscopia eletrônica de varredura do pó concentrado de EVA/OMMT

As Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 apresentam as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) de várias regiões do pó do nanocompósito EVA/OMMT obtido após o processo de *spray drying*. Na Figura 4.5 (1000x de aumento), observa-se que o pó obtido é bastante fino e com tamanho médio de partículas bastante uniforme. A aparente aglomeração das partículas se deve à preparação da amostra para a realização da técnica. Nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 que possuem um aumento maior (1500x, 3000x e 6000x, respectivamente), é possível observar o formato das partículas, que são muito semelhantes entre si. Percebe-se a formação de uma morfologia peculiar, em formatos parecidos com “flocos”, de diversos tamanhos, mas respeitando certo padrão de morfologia.

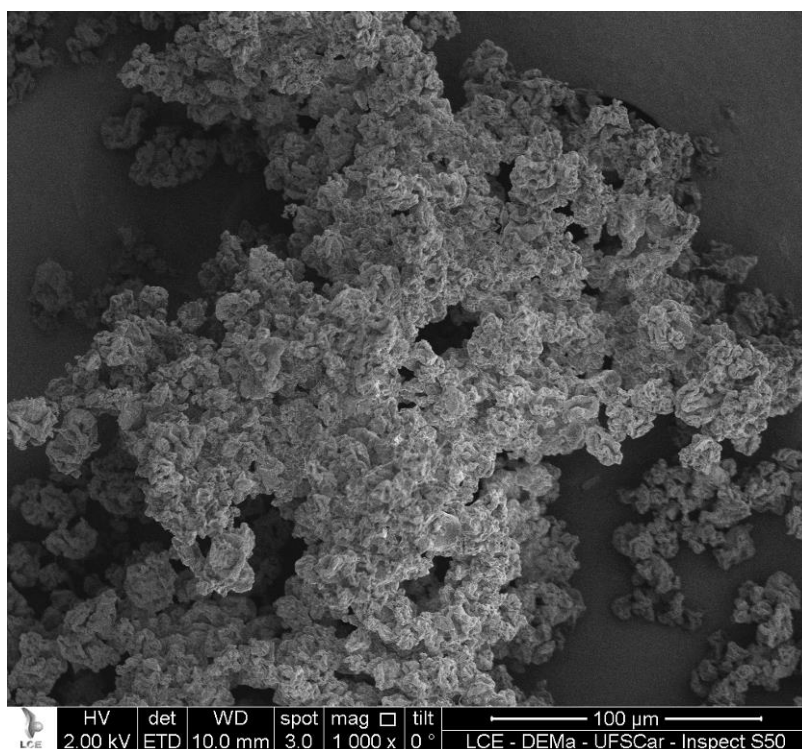


Figura 4.5 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying* (1000x - escala = 100 µm).

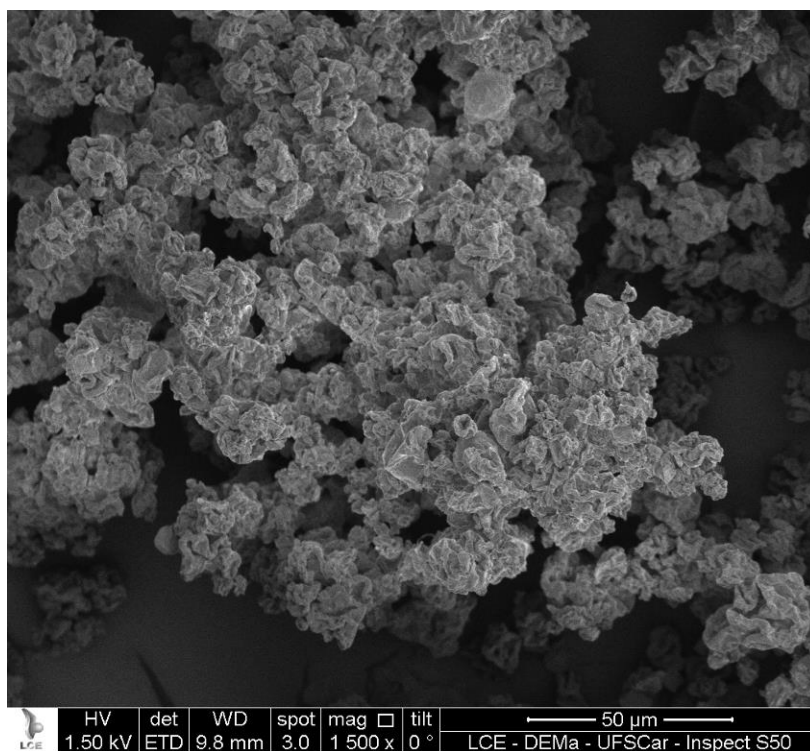


Figura 4.6 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying* (1500x - escala = 50 μm).

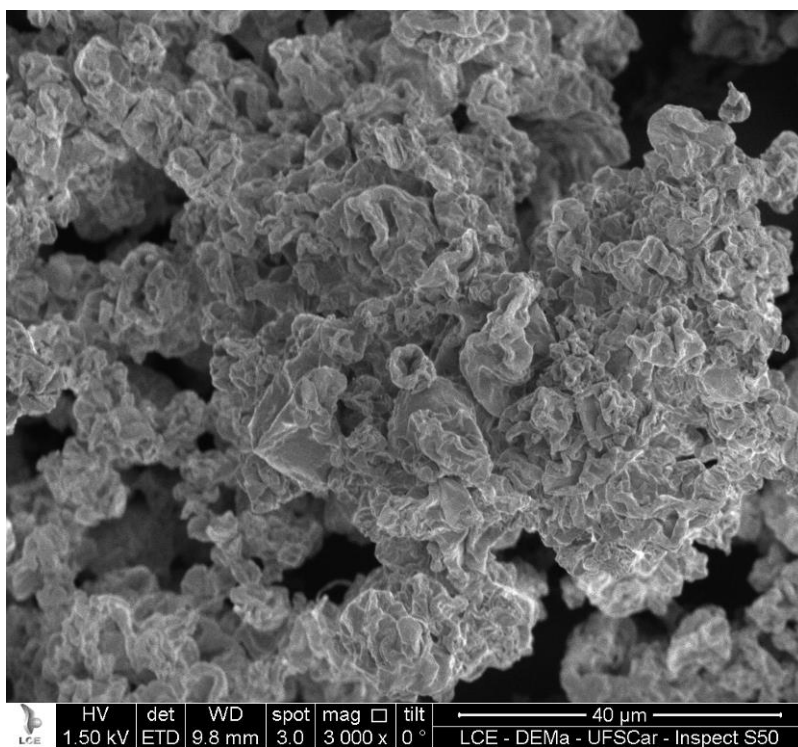


Figura 4.7 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying* (3000x - escala = 40 μm).

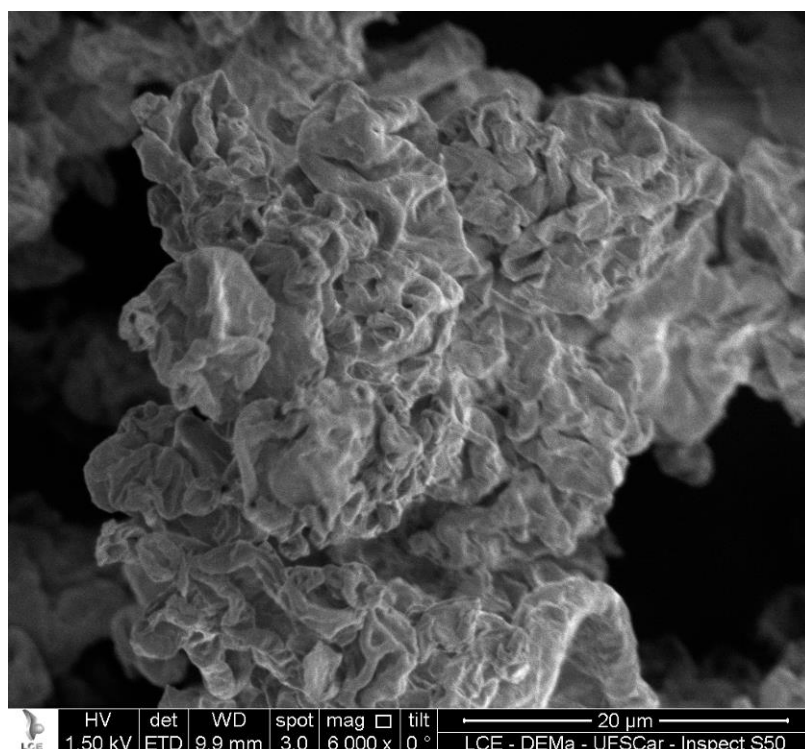


Figura 4.8 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying* (6000x - escala = 20 µm).

O pó obtido após o processamento via *spray drying* é bastante fino, com partículas em sua maioria menores que 10 µm. Como observações a serem feitas a respeito do pó de *spray drying*, percebe-se que:

- O material apresenta-se seco assim que é recuperado do processo;
- Ao retirar o mesmo do frasco coletor do *spray dryer*, qualquer movimento mais brusco ou mesmo uma corrente de vento pode espalhar facilmente o pó pelo ambiente;
- As partículas não aparentam aglomeração entre si e podem ser facilmente separadas através do movimento de uma espátula no frasco de armazenamento.

Considerando os resultados de XRD e SEM, é possível inferir que, em cada uma dessas partículas do pó concentrado, a argila esteja intercalada com o EVA. Essa morfologia será importante durante a mistura no estado fundido com a matriz de LDPE, facilitando o processo de dispersão do pó concentrado de EVA/OMMT e evitando a aglomeração da argila durante o processamento.

4.4 Etapa 2 - Microscopia eletrônica de transmissão do filme de LDPE-EVA/OMMT

As Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de várias regiões do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2. Nesse filme, foi incorporado 6% em massa do pó concentrado de EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*. As regiões mais escuras representam a argila na matriz polimérica. Na Figura 4.9, uma micrografia com 31.000x de aumento, pode-se observar tactóides da argila, que não foram dispersos na matriz, além de estruturas intercaladas e esfoliadas. Nas Figuras 4.10 e 4.11, micrografias com 19.500x e 25.000x de aumento, respectivamente, é possível observar uma orientação das lamelas da argila, devido ao processamento dos filmes planos. Pode-se perceber também que uma boa parte das lamelas de argila estão alinhadas, mesmo quando há uma curvatura (devido à angulação do corte durante a preparação da amostra). E na Figura 4.12, uma micrografia com 53.000x de aumento, é possível observar uma ordem de espaçamento entre os conjuntos de lamelas.

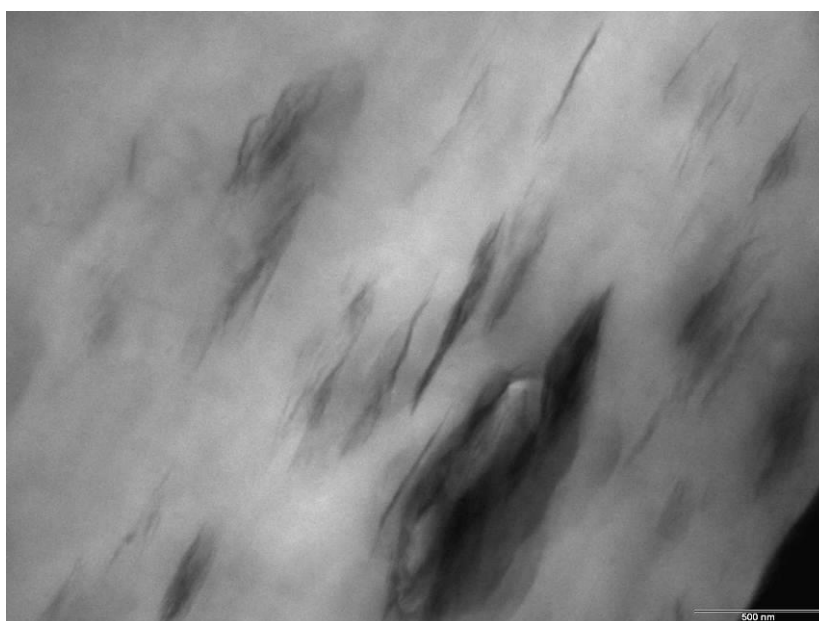


Figura 4.9 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (31000x - escala = 500 nm).

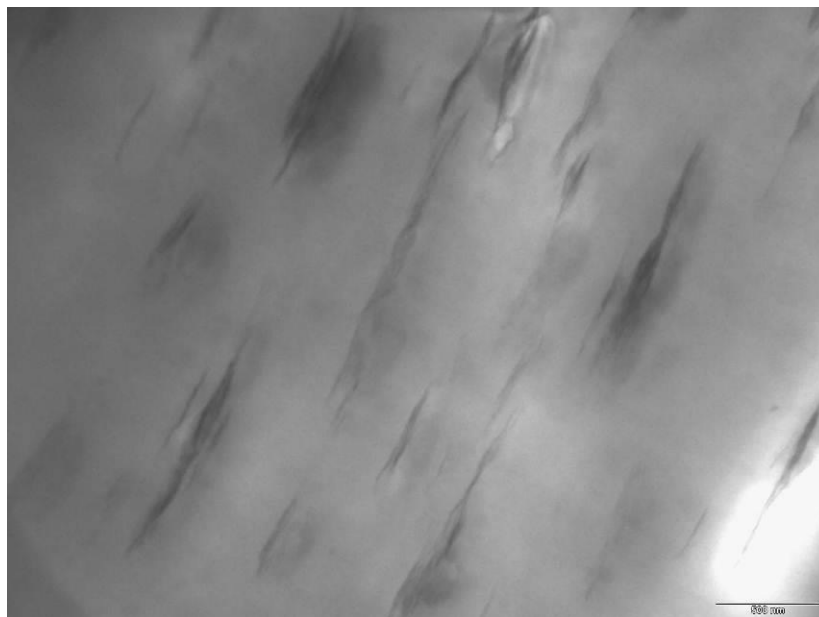


Figura 4.10 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (19500x - escala = 500 nm).

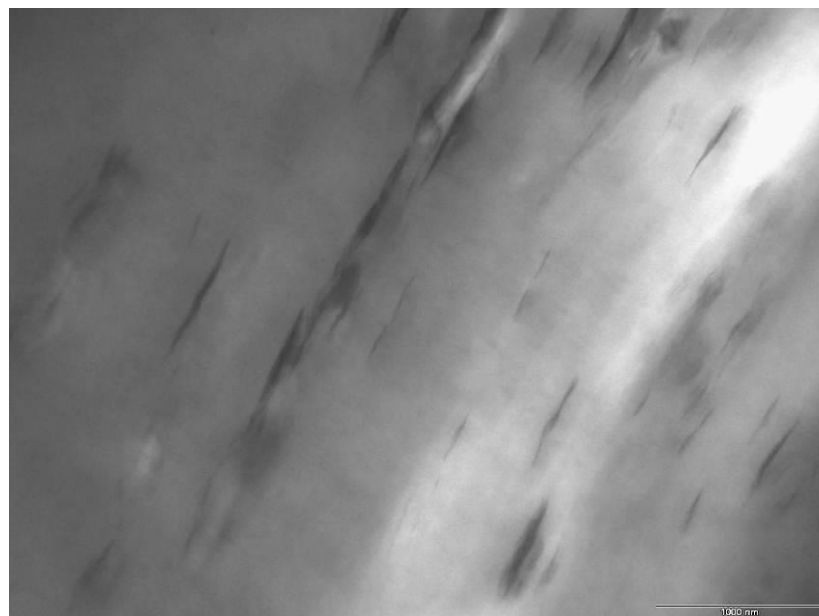


Figura 4.11 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (25000x - escala = 1000 nm).



Figura 4.12 Micrografia (TEM) do filme de LDPE-EVA/OMMT obtido ao final da Etapa 2 (LDPE com 6%wt EVA/OMMT) (53000x - escala = 200 nm).

Analisando os resultados de TEM, pode-se observar que o nanocompósito apresenta uma estrutura mista composta por alguns tactóides, regiões apresentando intercalação e uma pequena tendência de esfoliação. Utilizou-se um índice de fluidez maior no EVA (2,1g/10min) em relação à matriz de LDPE (0,32g/10min), pois se buscava melhorar a mistura e a dispersão do pó de EVA-OMMT na matriz de LDPE. Mas, aparentemente, essa diferença de MFI pode ter restringido a dispersão das lamelas de argila, formando uma morfologia preferencialmente orientada, como demonstrado nas micrografias de transmissão obtidas. Assim, levantou-se como dúvidas:

- a possibilidade de usar uma matriz com MFI mais próximo ao do EVA ou até maior, buscando evitar essa restrição à dispersão da argila na matriz;
- utilizar EVA's com diferentes teores de acetato de vinila, buscando investigar as mudanças morfológicas e nas propriedades dos materiais obtidos;
- outra dúvida seria a localização do EVA e se as lamelas de argila estariam preferencialmente em domínios de EVA ou também dispersas na matriz de LDPE.

Na Etapa 3, foram utilizadas matrizes com IF diferentes e EVA's com diferentes teores de acetato de vinila, para verificar a influência dessas características na dispersão da argila. Além disso, ao final da Etapa 3, foi realizado o tingimento por vapor de rutênio nas amostras com os melhores resultados, buscando destacar a localização do EVA nas amostras.

4.5 Etapa 2 - Análise termogravimétrica dos filmes de LDPE-EVA/OMMT

A Figura 4.13 apresenta os resultados da análise termogravimétrica dos filmes obtidos após a Etapa 2. Os filmes foram identificados da seguinte forma:

- “Blenda LDPE/EVA”: filme obtido através da mistura convencional no estado fundido de LDPE com 3% em massa de EVA;
- “Nanocompósito C”: filme obtido através da mistura convencional no estado fundido de LDPE com 3% em massa de EVA e 3% em massa de argila Cloisite 20A;
- “Nanocompósito S”: filme de LDPE-EVA/OMMT obtido através da incorporação de 6% em massa do pó concentrado de EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*.

Através da análise termogravimétrica, foi possível obter informações sobre a temperatura de início de decomposição térmica irreversível, a temperatura de máxima perda de massa e o teor de resíduo orgânico dos filmes. A Tabela 4.1 mostra os valores obtidos, sendo que as temperaturas de máxima perda de massa obtidas foram baseadas na análise da derivada dos resultados de TGA (DTGA) e os resíduos foram determinados à 550 °C. Nota-se que as temperaturas de início de decomposição térmica são muito próximas e, para a temperatura de máxima degradação, há uma pequena diminuição ao comparar o filme “Blenda”, “Nanocompósito C” e “Nanocompósito S”, respectivamente, porém com diferenças pequenas que impedem a obtenção de conclusões relativas à estabilidade térmica dos materiais. Seriam necessários diversos ensaios de TGA dos filmes para se obter uma média de valores e se calcular um desvio padrão, para assim poder afirmar que a adição de argila nos

filmes, seja pelo método convencional ou utilizando o concentrado de *spray drying*, alterou significativamente a estabilidade térmica dos filmes.

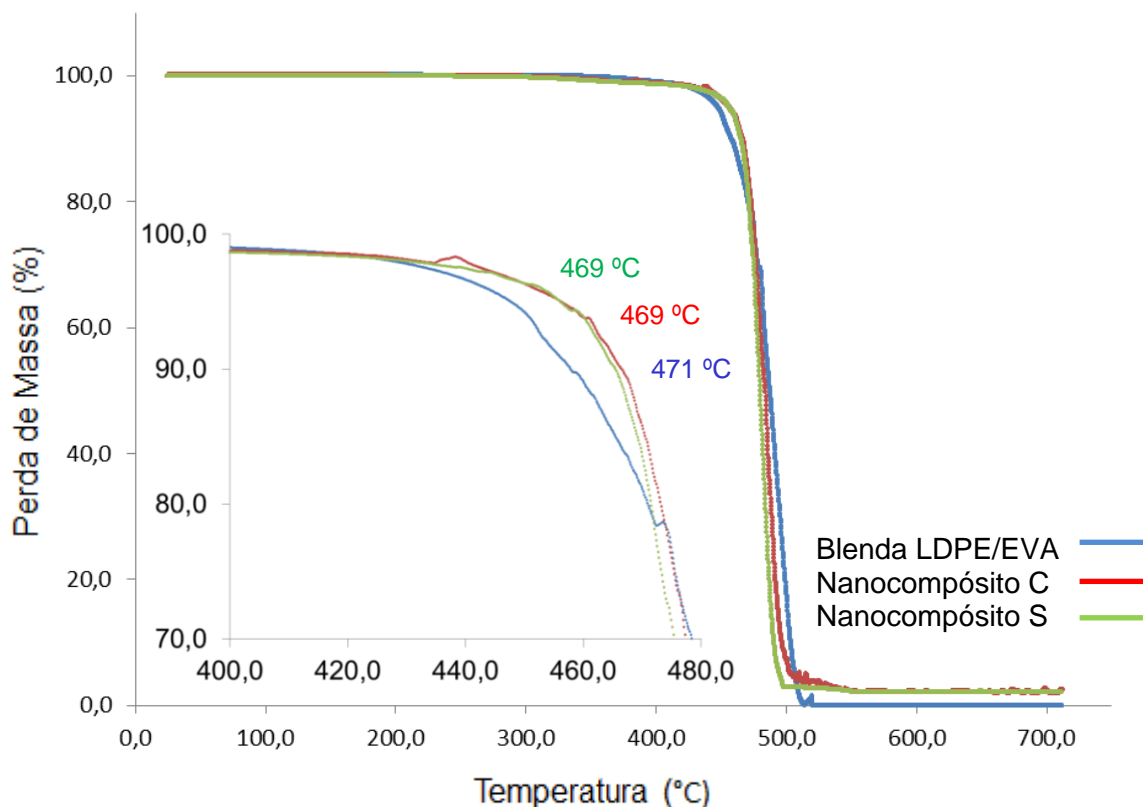


Figura 4.13 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 2: Blenda LDPE/EVA (gráfico azul), Nanocompósito C (gráfico vermelho) e Nanocompósito S (gráfico verde).

Tabela 4.1 Temperatura de início de decomposição térmica, temperatura de máxima perda de massa e percentual de resíduo dos filmes obtidos após a Etapa 2: Blenda LDPE/EVA, Nanocompósito C e Nanocompósito S.

Amostra	$T_{\text{início de decomposição}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máxima perda de massa}} (^{\circ}\text{C})$	Resíduo (%)
Blenda LDPE/EVA	471,4	491,3	-
Nanocompósito C	469,1	488,0	2,3
Nanocompósito S	469,1	485,4	2,2

Com relação ao resíduo obtido à 550 °C, nota-se que ambos os filmes de nanocompósitos apresentaram resultados próximos. A adição de 3% em massa de argila no filme convencional e de 6% do pó concentrado de *spray*

drying nos filmes (contendo 3% em massa tanto de EVA quanto de argila) necessitaria desconsiderar a fase orgânica da argila, resultando na redução dos resíduos apresentados na análise de TGA. Assim, utilizando os valores obtidos no item 4.1, desconsideraram 37% de modificador orgânico da argila, o valor teórico de resíduo de argila nesses filmes seria de 1,89%. Assim, os valores obtidos de 2,3 e 2,2% estão bastante próximos ao valor teórico. Para a etapa 3, as composições obtidas foram determinadas de forma a considerar esse valor de 37% de perda de massa no momento do cálculo dos percentuais de argila nas massas das misturas, corrigindo a quantidade de argila nas formulações dos nanocompósitos e buscando comparar os valores teóricos com os reais.

4.6 Etapa 2 - Análise dinâmico-mecânica dos filmes de LLDPE-EVA/OMMT

As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam os resultados da análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2, que mostram o módulo de perda, o módulo de armazenamento e o tan delta, respectivamente. Pode-se observar que não há uma diferença significativa dos módulos de armazenamento e de perda entre as três amostras. Os módulos do Nanocompósito S são um pouco maiores que os do Nanocompósito C e da blenda, o que pode estar relacionado à uma melhor interação entre polímero e argila e, portanto, uma maior dificuldade na mobilidade das cadeias poliméricas, refletindo diretamente no aumento dos módulos tanto de perda quanto de armazenamento. Devido a espessura fina dos filmes (em média 90 μm), as amostras utilizadas nos ensaios de DMA apresentaram um ruído durante a realização dos ensaios na faixa de temperatura entre -100 e -50 $^{\circ}\text{C}$, o que pode ser percebido nos gráficos. Também, acima de 80 $^{\circ}\text{C}$, os filmes apresentaram instabilidade, especialmente no caso do filme da Blenda LDPE/EVA.

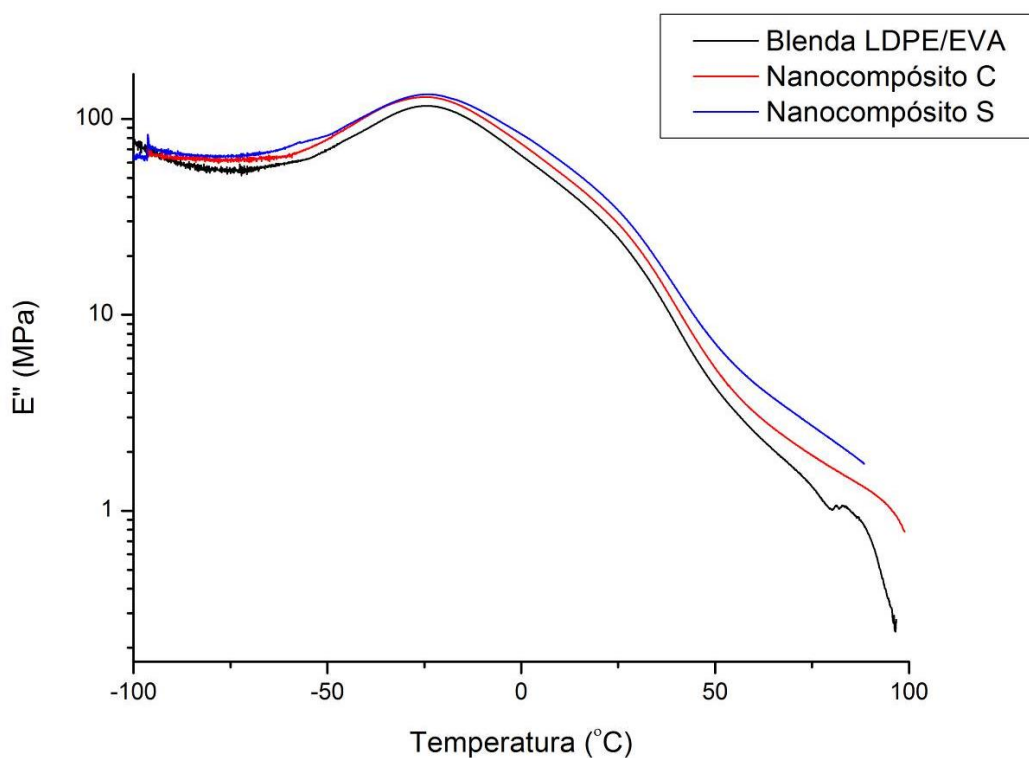


Figura 4.14 Módulo de perda obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2

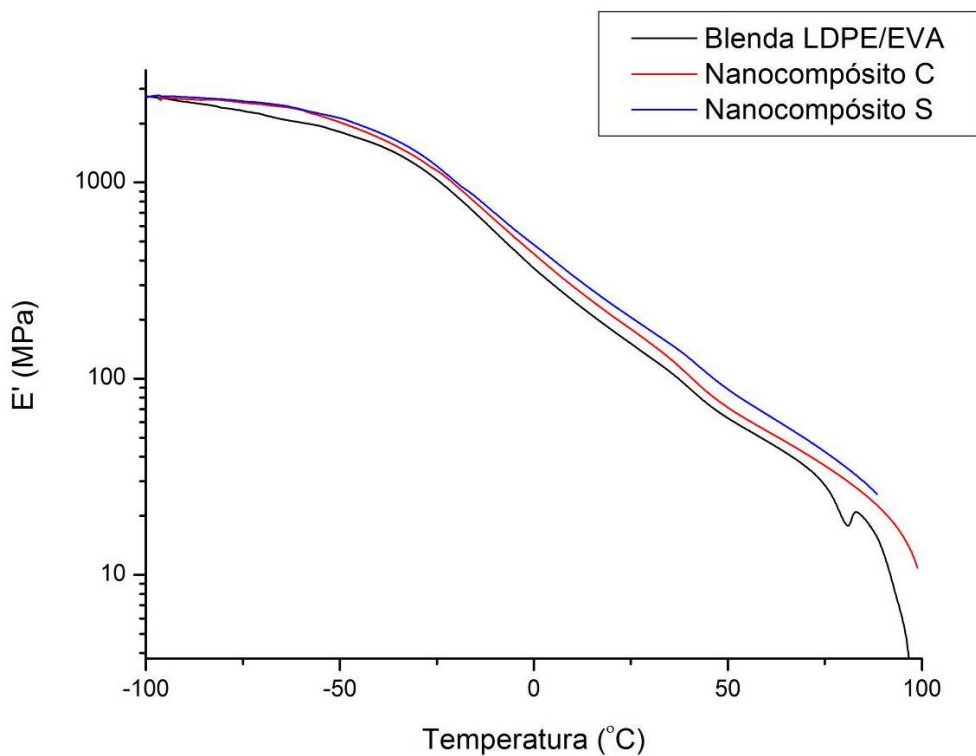


Figura 4.15 Módulo de armazenamento obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2

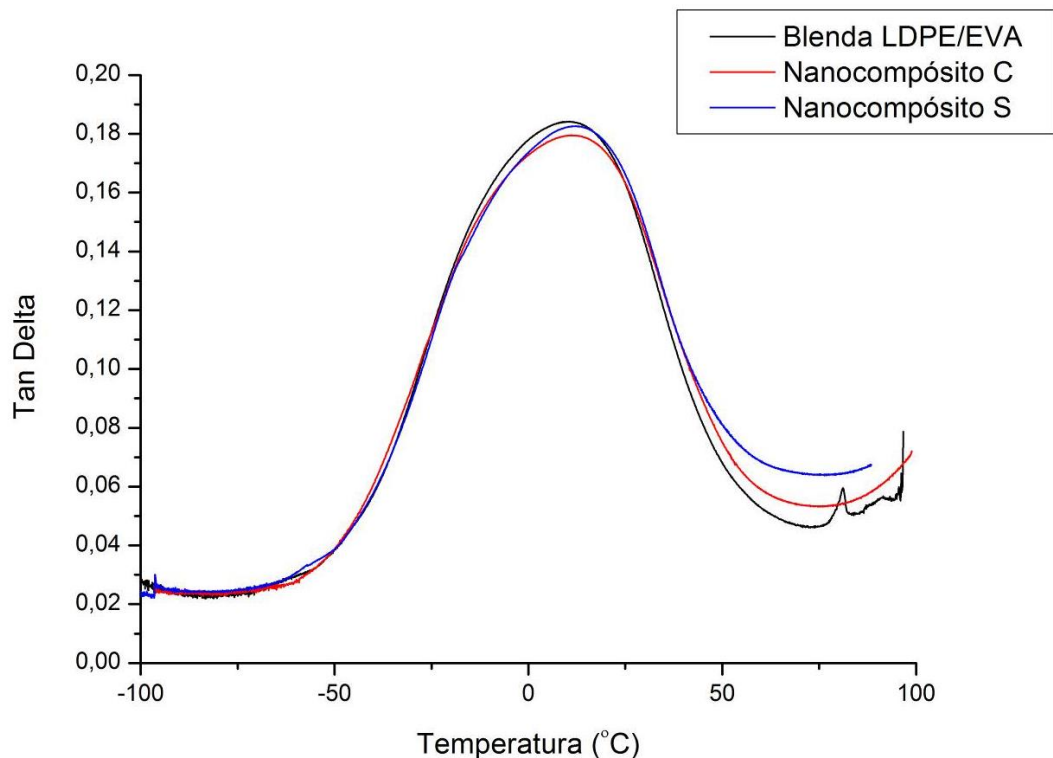


Figura 4.16 Tan delta obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes obtidos após a Etapa 2

Normalmente utiliza-se o tan delta para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo a T_g o ponto de máximo em cada curva obtida. No caso dos filmes obtidos, esses valores são 10,7, 11,3 e 12,2 °C, referentes à transição α . Porém, sabe-se que a T_g do LDPE é baixa, com valores de T_g abaixo de -100 °C normalmente obtidos, dependendo da resina utilizada e seus aditivos. Especificamente nos resultados obtidos nessa etapa, não pode-se determinar com certeza a T_g , pois os ensaios foram realizados acima de -100 °C e não é possível detectar diferenças entre as amostras na faixa de temperatura de -100 a -20 °C, necessitando utilizar temperaturas menores para detectar essa transição de forma efetiva. Para a etapa 3, os ensaios de DMA foram realizados utilizando o intervalo de temperatura de -125 a 90°C, buscando identificar a T_g dos materiais obtidos e compará-las de forma consistente.

4.7 Etapa 2 - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes de LLDPE-EVA/OMMT

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) no 1º ciclo de aquecimento, ciclo de resfriamento e 2º ciclo de aquecimento, respectivamente. Além dos filmes obtidos na etapa 2, também foram realizados ensaios com LDPE e EVA puros. Para todas as amostras, no segundo aquecimento o comportamento das curvas é diferente em relação ao primeiro aquecimento, devido história térmica das amostras que é destruída após o primeiro aquecimento. Em geral, pode-se afirmar que as amostras produzidas tem um comportamento parecido com o LDPE, devido a pequena quantidade de EVA utilizada nas amostras (3% em massa teórico).

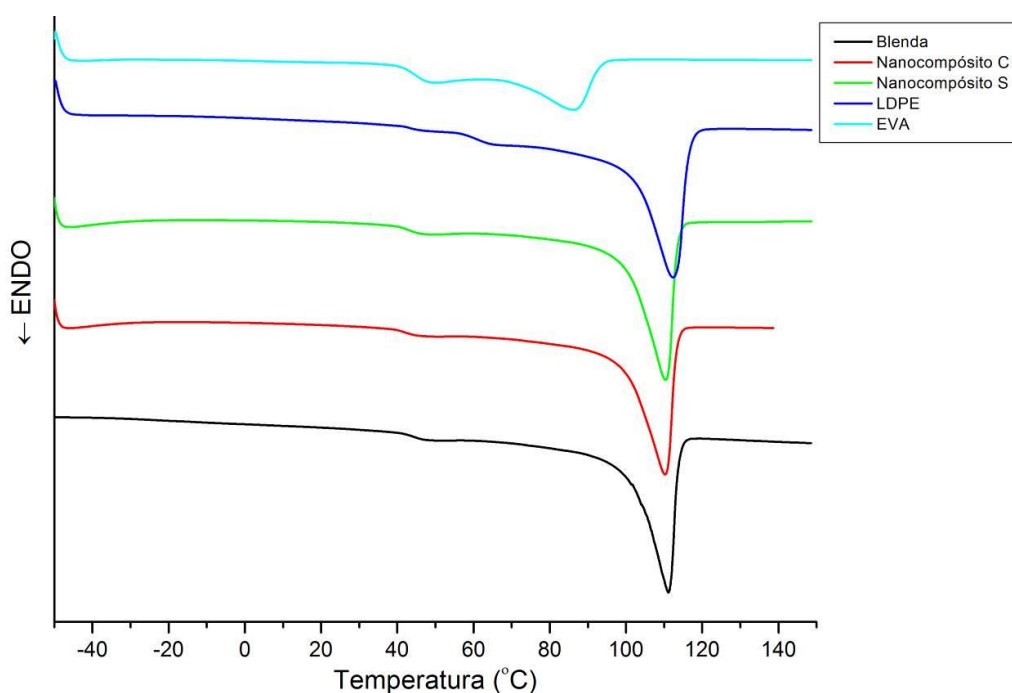


Figura 4.17 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao 1º ciclo de aquecimento.

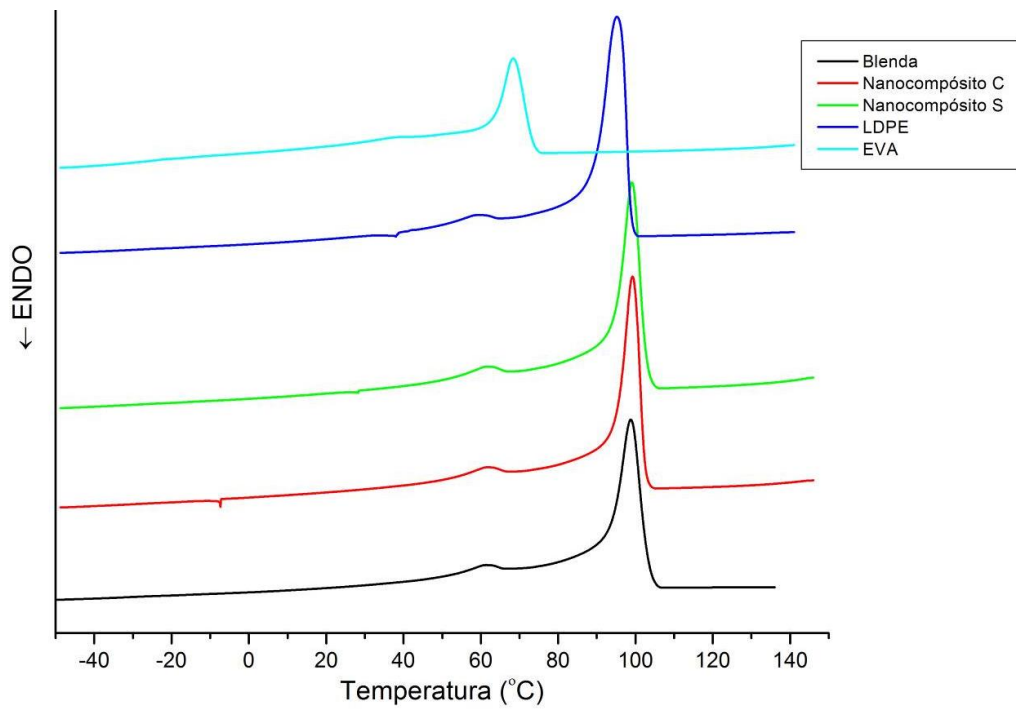


Figura 4.18 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao ciclo de resfriamento.

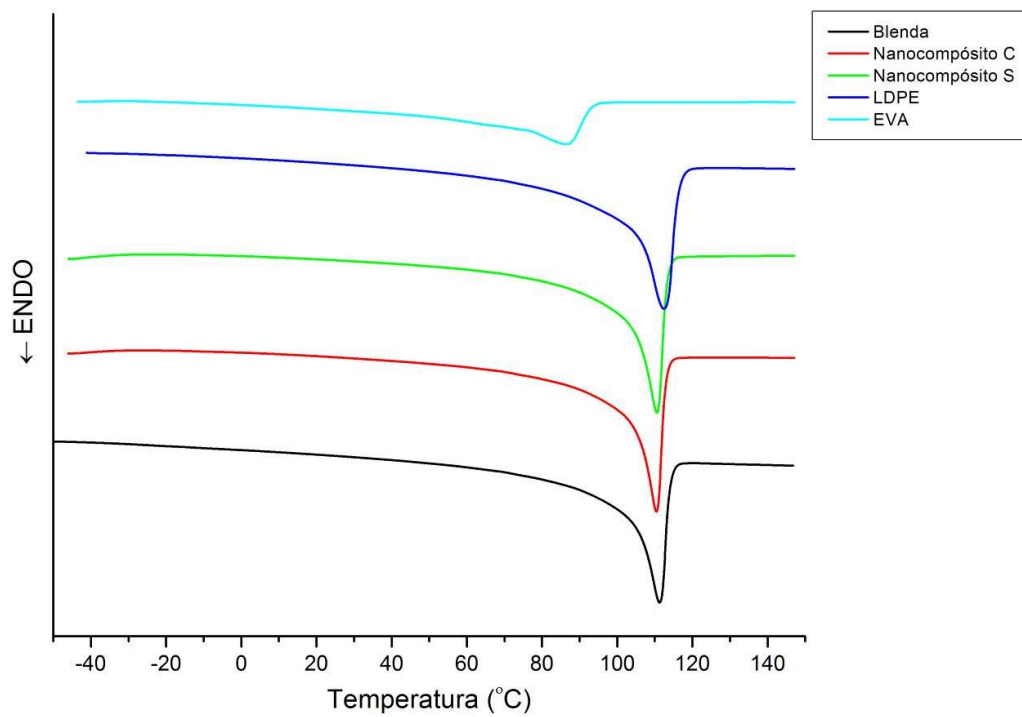


Figura 4.19 Termogramas de DSC dos materiais obtidos após a Etapa 2, referentes ao 2º ciclo de aquecimento.

A Tabela 4.2 apresenta as temperaturas de fusão (T_m) no primeiro e segundo aquecimentos e a temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento. Pode-se observar que as temperaturas de T_{m1} e T_{m2} do Nanocompósito S são praticamente as mesmas do Nanocompósito C e da blenda LDPE/EVA. Pode-se afirmar que a argila, na quantidade colocada, não causou efeitos significativos, mesmo para o Nanocompósito S que contém o pó concentrado de *spray drying*. O aumento da quantidade de argila e a melhor dispersão da mesma na matriz polimérica poderia causar alterações nessas temperaturas. Nota-se também um aumento de 4 °C na temperatura de cristalização quando se compara o LDPE com a blenda de LDPE/EVA e os nanocompósitos C e S. Esse aumento de T_c poderia estar relacionado a um efeito de nucleação provocado pelas lamelas de argila, mas a temperatura de cristalização para a blenda LDPE/EVA também aumentou sem a adição de argila, descartando essa análise.

Tabela 4.2 Temperaturas de fusão (T_m) no primeiro e segundo aquecimentos e a temperatura de cristalização (T_c) no resfriamento.

Amostra	T_{m1} (°C) 1º ciclo de aquecimento	T_c (°C)	T_{m2} (°C) 2º ciclo de aquecimento
EVA	87	68	87
LDPE	112	95	112
Blenda LDPE/EVA	111	99	111
Nanocompósito C	110	99	110
Nanocompósito S	110	99	111

4.8 Etapa 2 - Permeabilidade a O_2

A partir da análise de permeabilidade, obteve-se as taxas de permeação em torr/s, que é a inclinação da reta do gráfico dos dados obtidos. A partir desses dados, calculou-se a permeabilidade em Barrer, utilizando a Equação 4.1:

$$\text{Permeabilidade} = \frac{Q \cdot e}{A \cdot \Delta P} \quad (4.1)$$

Onde:

Q = vazão ou taxa de permeação de oxigênio;

e = espessura do filme;

A = área do filme;

ΔP = Diferença de pressão aplicada.

A Tabela 4.3 apresenta os dados de espessura, área e diferença de pressão aplicada para os filmes da blenda LDPE/EVA, nanocompósito C e nanocompósito S. A Tabela 4.4 apresenta a taxa de permeação obtida na análise e a permeabilidade calculada das três amostras ensaiadas. Pode-se observar que houve uma diminuição de aproximadamente 10% na permeabilidade do Nanocompósito S em relação a blenda de LLDPE/EVA. Porém, os valores de permeabilidade do Nanocompósito C e da blenda são praticamente os mesmos, ou seja, o resultado obtido para o nanocompósito obtido com o pó concentrado de *spray drying* é melhor em comparação com o nanocompósito convencional. Possivelmente, a melhoria na dispersão da argila na matriz poderia reduzir ainda mais os valores de permeabilidade, em razão do elevado fator de forma das camadas da argila, aumentando assim a tortuosidade do caminho percorrido pelo gás no material; e uma possível restrição imposta à mobilidade das cadeias poliméricas pelas lamelas de argila, pois a difusão das moléculas dos gases se dá pelo rearranjo das cadeias poliméricas [15].

Tabela 4.3 Dados de espessura, área e pressão do ensaio de permeabilidade.

Dados	Blenda LDPE/EVA	Nanocompósito C	Nanocompósito S
Espessura (mm)	0,083	0,093	0,106
Área (mm ²)	127	129	118
Diferença de Pressão ΔP (psi)	75	75	75

Tabela 4.4 Taxa de permeação e permeabilidade calculada.

Resultados	Blenda LDPE/EVA	Nanocompósito C	Nanocompósito S
Taxa de permeação (torr/s)	$1,08 \times 10^{-4}$	$7,74 \times 10^{-5}$	$6,69 \times 10^{-5}$
Permeabilidade (Barrer)	1,56	1,54	1,40

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} (\text{cm}^3 \text{ (STP) cm} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$$

Assim, a propriedade de barreira teve uma melhoria, mas pode ainda ter maiores avanços, com uma melhor dispersão da argila na matriz. Na etapa 3, buscou-se essa melhor dispersão através da investigação de diversos sistemas, variando o índice de fluidez da matriz, o teor de acetato de vinila no EVA, a concentração de argila no pó concentrado de EVA-OMMT obtido pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora e a variação do teor de argila na composição final. O motivo dessa investigação foi buscar responder as dúvidas que surgiram durante o desenvolvimento e execução da etapa 2 e atender os objetivos dessa tese de forma mais completa. Porém, pode-se dizer que diversos desafios estabelecidos no início de trabalho foram atingidos, principalmente o de conseguir estabelecer um procedimento para utilização da técnica de *spray drying* na obtenção de pós concentrados de EVA/OMMT através da intercalação em suspensão com solvente orgânico.

4.9 Etapa 3A - Análise dos resultados de Difração de Raios-X dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora

Os pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelo processos de *spray drying*, Drais e mistura no estado fundido em extrusora foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação e/ou esfoliação da argila nos EVA's com teor de acetato de vinila de 8,5% (de identificação TN 2020) e 19%VA (de identificação PN 2021), bem como a influência dos diferentes processamentos utilizados. A Figura 4.20 apresenta os difratogramas obtidos por difração de raios-X da argila *Cloisite*

20A (denominada OMMT) e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos. A Figura 4.21 apresenta os difratogramas em uma escala maior para uma melhor observação. Pode-se observar que a mudança no teor de acetato de vinila (%VA) no EVA altera os resultados de deslocamento dos ângulos característicos da argila, dependendo do tipo de processamento utilizado. Para o processo de *spray drying*, o deslocamento para ângulos menores é mais efetivo para 19%VA (PN 2021) do que para 8,5%VA (TN 2020).

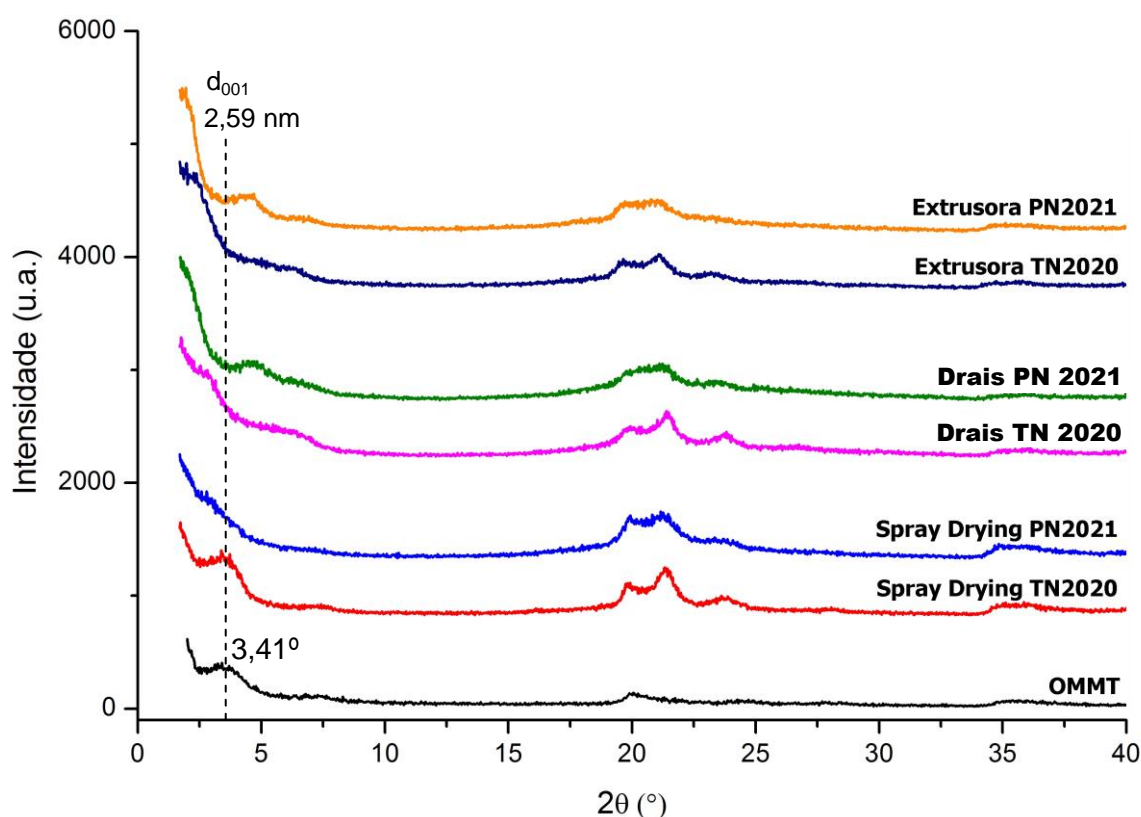


Figura 4.20 Difratogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos.

Porém, para o processamento por Drais, o efeito é contrário, com deslocamento para ângulos menores somente para 8,5%VA. Para o EVA com 19%VA, ocorre um pequeno aumento dos ângulos. Para o processamento por extrusora, ocorre um pequeno aumento nos ângulos utilizando os dois EVA's,.

Esse aumento dos ângulos em comparação com a OMMT está ligado a um possível colapso da estrutura original da OMMT durante o processamento, reduzindo a distância basal das lamelas de argila e reduzindo a possibilidade de dispersão da argila nos EVA's e provocando esse efeito nos resultados.

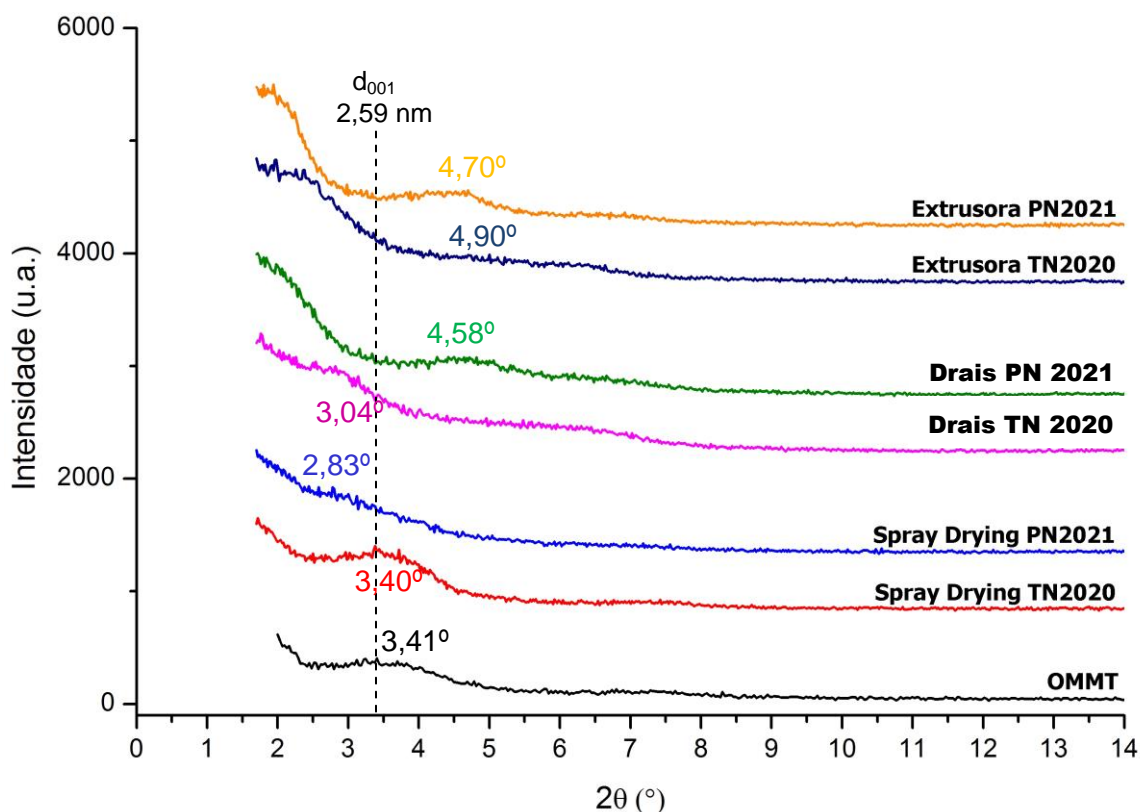


Figura 4.21 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos, em escala maior.

Nota-se também uma diminuição de intensidade nos picos da argila para o processo de *spray drying* utilizando EVA com 19%VA e para o processo Drais utilizando EVA com 8,5%VA. A Tabela 4.5 mostra os valores dos espaçamentos basais dos pós concentrados, calculados através da Lei de Bragg. As observações realizadas através dos gráficos são confirmadas pelos resultados da Tabela 4.5, indicando o pó concentrado de *spray drying* obtido através da mistura em solução de EVA com 19%VA com OMMT (na proporção de 1:1 em massa) como o melhor resultado.

Tabela 4.5 valores dos espaçamentos basais da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 1:1 em massa obtidos pelos diversos processamentos.

Pó concentrado (1:1 EVA/OMMT)	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 8,5%VA EVA/OMMT	3,40	2,61
Spray drying – 19%VA EVA/OMMT	2,83	3,15
Drais – 8,5%VA EVA/OMMT	3,04	2,91
Drais – 19%VA EVA/OMMT	4,58	1,93
Extrusora – 8,5%VA EVA/OMMT	4,90	1,81
Extrusora – 19%VA EVA/OMMT	4,70	1,88

Nota-se que o uso do processo de *spray drying* praticamente não alterou os resultados dos espaçamentos basais da argila quando a mistura em solução com EVA de 8,5%VA. Uma possível explicação para esse resultado está na dificuldade de se solubilizar o EVA com 8,5%VA em clorofórmio no início do processo. Para esse sistema, foi necessário praticamente o dobro da temperatura para se obter a solução, em comparação com o sistema de EVA com 19%VA e clorofórmio. A presença de menor teor de acetato de vinila dificultou a solubilização e reduziu o grau de intercalação das moléculas de EVA na argila para a solução com 8,5%VA. Dessa forma, mesmo realizando todo o processamento de *spray drying* e obtendo partículas bastante finas, no seu interior as lamelas de argila não tiveram o efeito desejado de intercalação como percebido para o sistema com 19%VA. Uma outra explicação para esse resultado pode estar ligada à possível retirada de parte do modificador orgânico da argila, devido ao uso de solvente orgânico por um longo período de tempo e com temperatura, levando à redução do característica apolar do mesmo e levando a uma baixa interação com os grupos etileno no EVA. Nas soluções de EVA com 19%VA, a temperatura utilizada no processo de intercalação em suspensão foi abaixo do ponto de ebulição do clorofórmio. Porém, nas soluções de EVA com 8,5%VA, a temperatura utilizada no processo foi acima do ponto de ebulição do clorofórmio, potencializando assim uma possível retirada do modificador orgânico.

Com relação ao comportamento contrário percebido no processamento por Drais, onde ocorreu o deslocamento para ângulos menores no EVA com 8,5%VA em comparação com o EVA de 19%VA, como as condições de processamento foram as mesmas para ambos os EVA's, pode-se afirmar que o menor teor de acetato de vinila e maior teor de etileno permitiu uma melhor dispersão da argila modificada, sendo que o aumento para 19%VA aumenta a polaridade do EVA influenciando no processo de intercalação. O modificador orgânico utilizado no tratamento da argila *Cloisite 20A* possui caráter apolar, levando a uma baixa interação com os grupos acetato de vinila.

Sobre os resultados obtidos utilizando-se a mistura no estado fundido através de extrusora, seria interessante colocar a dificuldade que foi obter esses concentrados. A grande quantidade de argila aumentou o torque durante o processamento, necessitando diminuir a quantidade de produtos durante a dosagem e aumentando o tempo de processamento. Por diversas vezes, o produto final rompia-se devido a fragilidade e não pôde ser cortado em picotador automático diretamente após o resfriamento na calha contendo água. Foi necessário recolher os fragmentos e realizar o corte após o processamento. Visualmente, foi possível verificar pequenos aglomerados escuros em ambos os concentrados com 8,5%VA e 19%VA. Dessa forma, acredita-se que o processamento acabou por afetar os resultados de difração de raios-X.

Os pós concentrados foram misturados em matrizes de LLDPE com diferentes índices de fluidez (MFI), para verificar a influência do MFI, do %VA nos EVA's e dos métodos de obtenção dos pós concentrados na dispersão da argila na matriz, seguindo a metodologia descrita na etapa 3B. Os resultados desse estudo foram colocados a partir do item 4.11.

4.10 Etapa 3A - Análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora

As Figuras 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 apresentam os resultados da análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora após a etapa 3A. Através da análise termogravimétrica, foi possível obter informações sobre a primeira temperatura de início de decomposição térmica, a primeira temperatura de máxima perda de massa, a segunda temperatura de decomposição térmica, a segunda temperatura máxima perda de massa e o teor de resíduo. As duas primeiras temperaturas são referentes à decomposição térmica das cadeias de acetato de vinila, com a liberação de ácido acético e as duas últimas são referentes à decomposição térmica das cadeias de etileno [102-103].

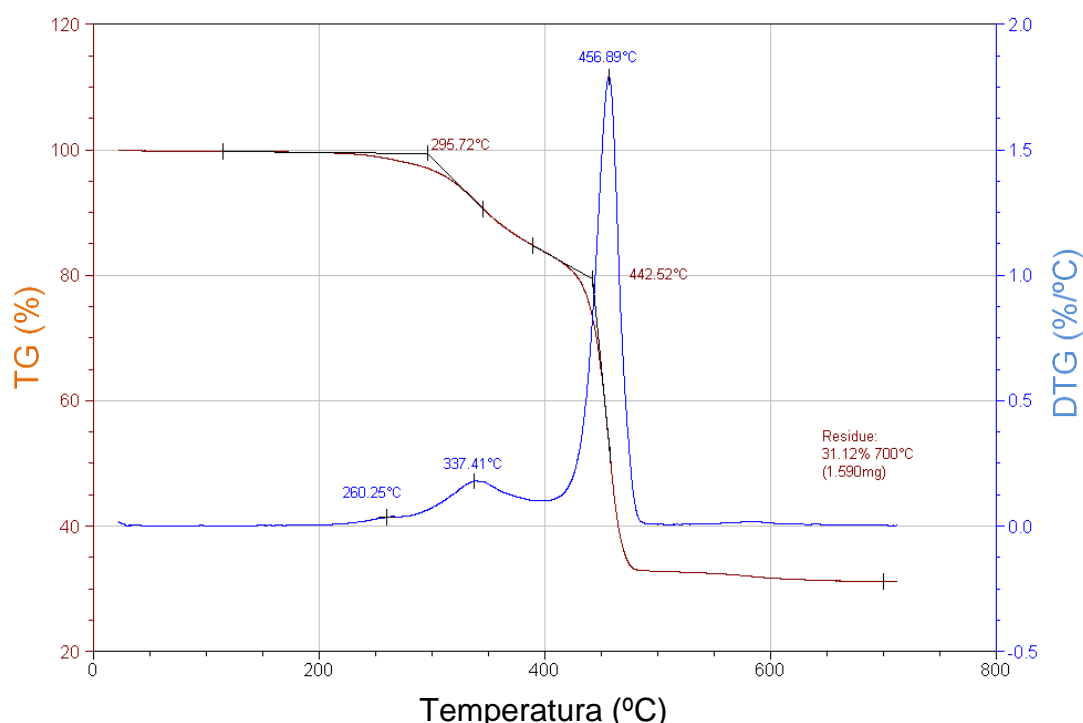


Figura 4.22 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

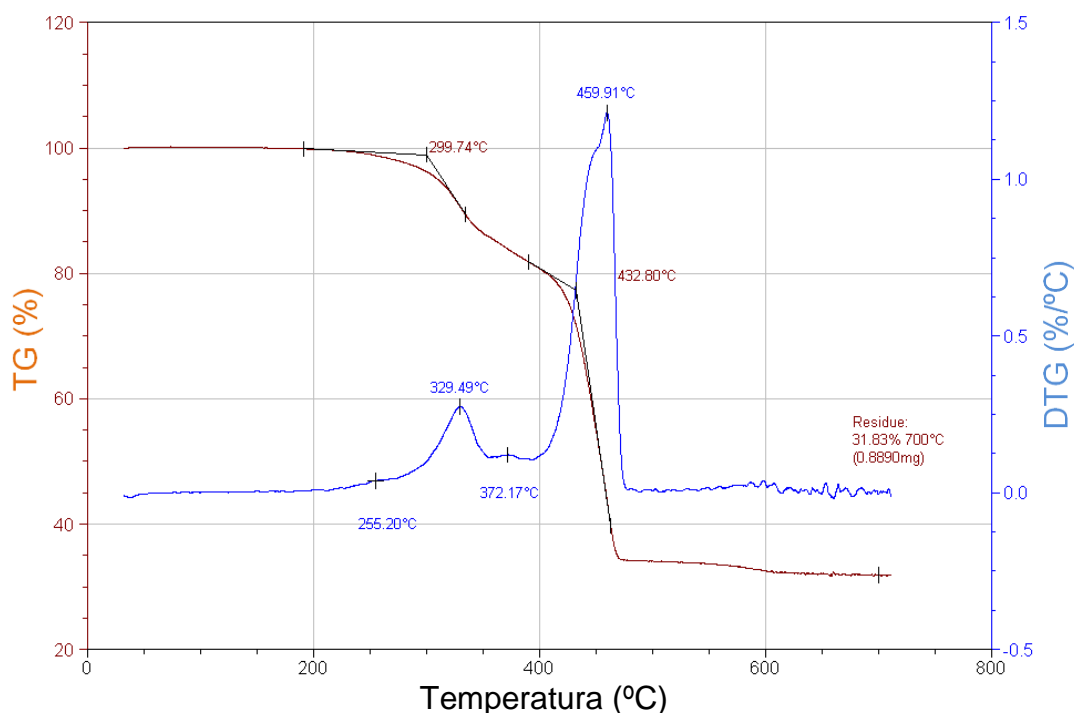


Figura 4.23 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

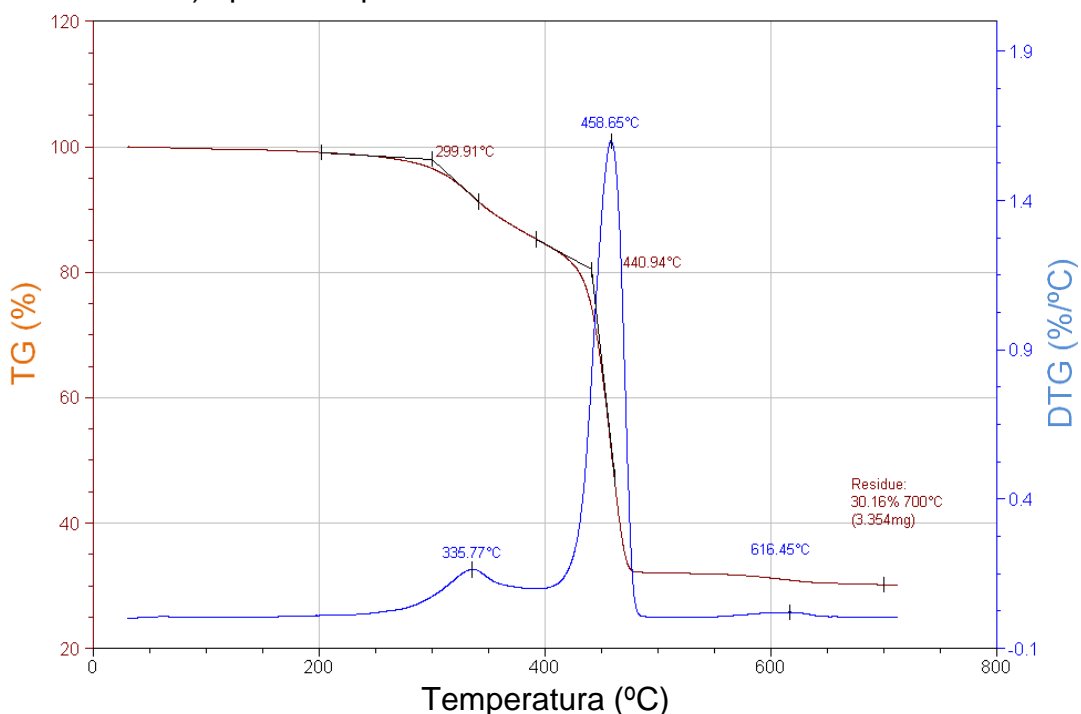


Figura 4.24 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Draiss (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

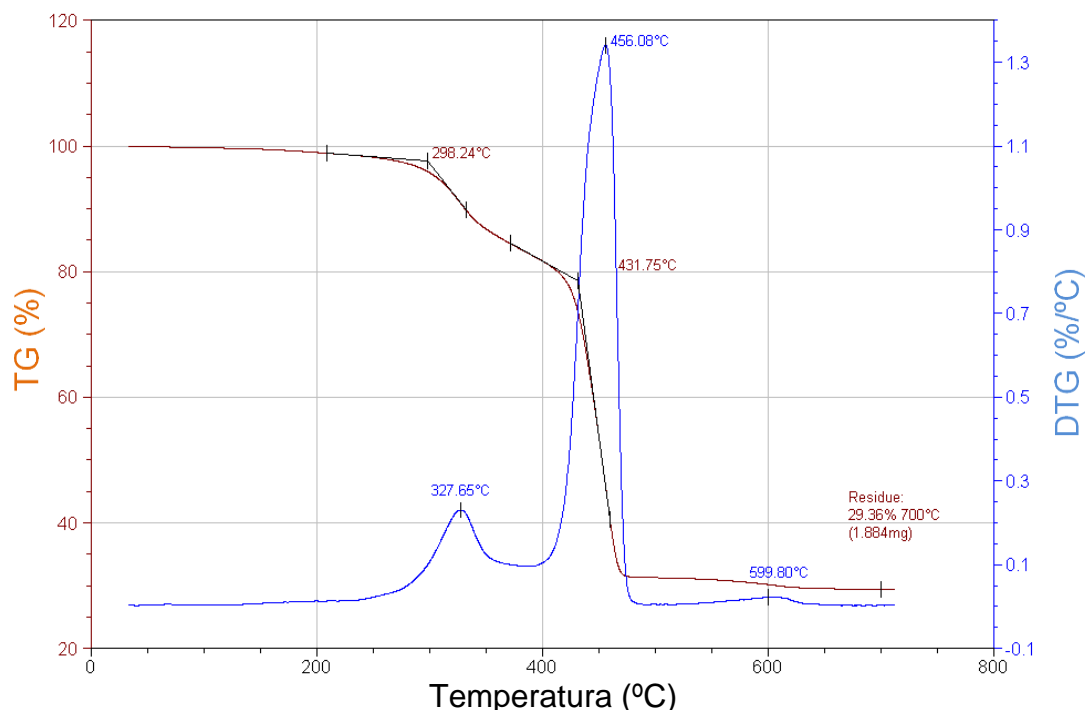


Figura 4.25 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Draís (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

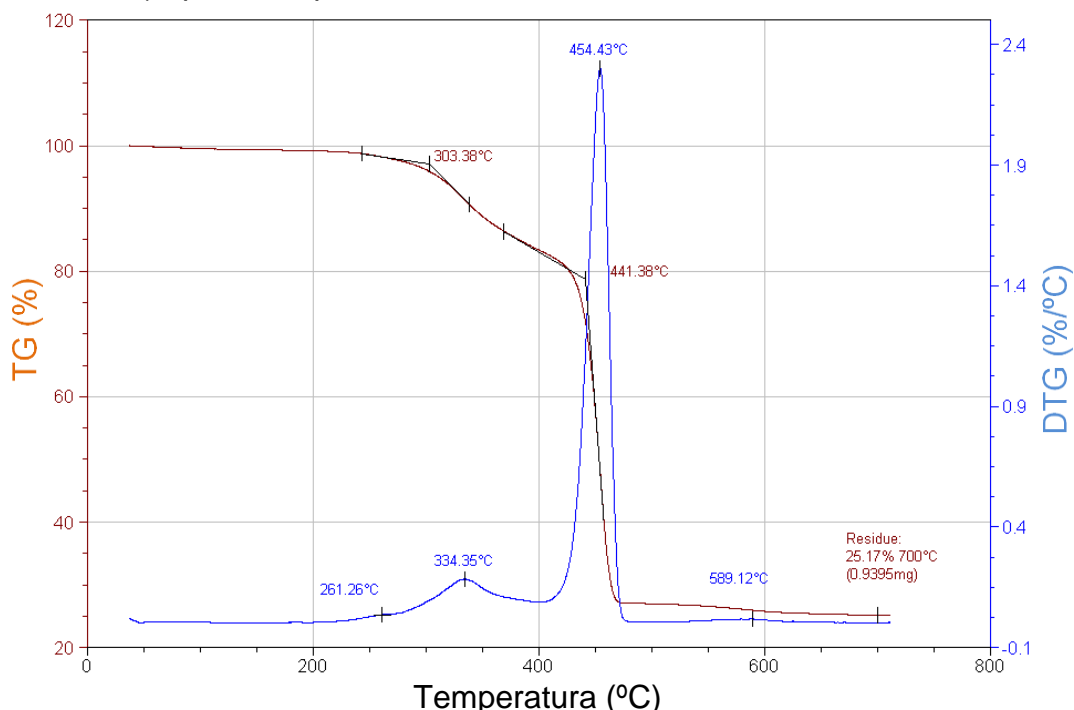


Figura 4.26 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

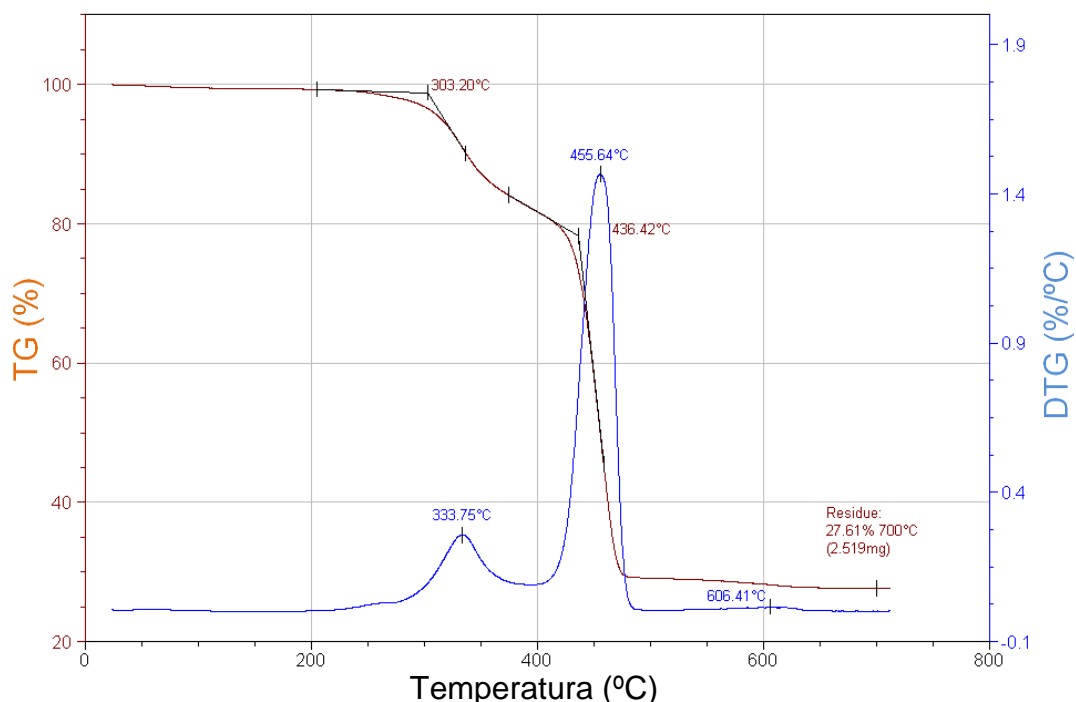


Figura 4.27 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3A.

A Tabela 4.6 mostra os valores encontrados, sendo que as temperaturas obtidas foram baseadas na análise da derivada dos resultados de TGA (DTGA) e os resíduos foram determinados à 550 °C. Nota-se uma diferença entre os valores de resíduos detectados à 550 °C e os resíduos detectados à 700 °C (destacados em cada gráfico). Como há entre 500 e 700 °C a de-hidroxilação do alumino-silicato, ocorre a redução dos resíduos ao final do ensaio. Dessa forma, como é de interesse determinar o teor de resíduos até a pirolise do modificador orgânico, foram utilizados os resíduos à 550 °C para essa análise.

As temperaturas obtidas para todos os pós concentrados são bastante próximas, com uma diferença máxima de 13 °C ao se analisar a primeira temperatura de máxima perda de massa. Com relação à primeira temperatura de início de decomposição térmica, nota-se uma pequena diferença entre os pós concentrados de *spray drying*, com um pequeno aumento dessa temperatura quando o %VA aumenta. Porém, na primeira temperatura de máxima perda de massa, o efeito é inverso. Isso pode ser explicado por uma

possível maior resistência ao início da liberação do ácido acético proveniente da degradação das cadeias de acetato de vinila para o pó concentrado com 19%VA, devido a uma maior dificuldade de difusão dos subprodutos pelo pó concentrado de EVA/OMMT. Uma melhor dispersão das lamelas de argila nesse concentrado, em comparação com o concentrado de 8,5%VA, pode estar dificultando a difusão desses subprodutos. Porém, esse efeito de maior resistência ao início de liberação do ácido é rapidamente vencido e a primeira temperatura de máxima perda de massa ocorre de forma um pouco mais rápida. Para os pós concentrados obtidos por Drais, esse efeito de maior resistência à liberação do ácido acético ocorre de forma muito tênue para o pó concentrado com 8,5%VA, inclusive para a primeira temperatura de máxima perda de massa. Os pós concentrados obtidos por extrusora não apresentaram variações significativas para essas temperaturas. Nota-se que os resultados de difração de raios-X (DRX) para os pós concentrados obtidos por *spray drying* com 19%VA e por Drais com 8,5%VA apresentaram os melhores resultados de distância basal das lamelas de argila, podendo assim estar afetando os resultados de TGA.

Tabela 4.6 Temperaturas de início de decomposição térmica, máxima perda de massa e teor de resíduo dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos após a Etapa 3A: *spray drying* (SD), Drais (DS) e extrusora (EX); variando o %VA no EVA.

Pó concentrado EVA/OMMT	1 ^a T _{início de decomposição} (°C)	1 ^a T _{máxima perda de massa} (°C)	2 ^a T _{início de decomposição} (°C)	2 ^a T _{máxima perda de massa} (°C)	Resíduo (%)
SD 8,5%VA	296	337	443	457	32,4
SD 19%VA	300	330	433	460	33,7
DS 8,5%VA	300	336	441	459	31,9
DS 19%VA	298	328	432	456	31,0
EX 8,5%VA	303	334	441	454	26,6
EX 19%VA	303	334	436	456	28,8

Analisando a segunda temperatura de início de decomposição térmica, nota-se para todos os pós concentrados, independente do processamento, uma redução da temperatura com o aumento do %VA, devido ao maior teor de acetato de vinila e possivelmente à interação do ácido acético na matriz durante a sua liberação, reduzindo a estabilidade térmica do EVA.

No item 4.1, a análise termogravimétrica da argila *Cloisite 20A* demonstrou que na temperatura de 500 °C, o percentual de resíduo detectado foi de 63%, indicando uma perda de massa de 37%, muito próximo ao valor de 38% indicado pelo fabricante. Na temperatura de 550 °C, os mesmos dados indicam que o percentual de resíduo detectado é de 62,4%, indicando uma perda de massa de 37,6%, ainda bastante próximo dos valores indicados e mostrando que entre 500 °C e 550 °C a perda de massa é mínima.

Dessa forma, esse resultado de 62,4% foi utilizado para se calcular a quantidade inicialmente adicionada de argila nas misturas antes do processamento dos pós concentrados de EVA/OMMT. A Tabela 4.7 mostra os resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT.

Tabela 4.7 Resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT após a Etapa 3A: spray drying (SD), Drais (DS) e extrusora (EX); variando o %VA no EVA.

Pó concentrado EVA/OMMT	Resíduo (%)	Quantidade real de OMMT (%)
SD 8,5%VA	32,4	51,9
SD 19%VA	33,7	54,0
DS 8,5%VA	31,9	51,1
DS 19%VA	31,0	49,7
EX 8,5%VA	26,6	42,6
EX 19%VA	28,8	46,2

Com os cálculos apresentados na Tabela 4.7, pode-se observar que a quantidade de argila nos pós concentrados é muito próxima aos valores teóricos calculados na preparação das soluções e misturas. Nota-se que os pós concentrados obtidos por extrusora apresentam resultados um pouco mais

baixos que os outros processos. Isso pode ser explicado pela possível perda de argila durante o processamento, pois a mesma acaba ficando em parte aderida ao funil de alimentação e também nas roscas da extrusora, afetando um pouco esse resultado. No caso dos pós concentrados de *spray drying*, há um pequeno aumento nos valores, devido provavelmente a possibilidade de parte do polímero em solução se aderir ao frasco ou mesmo ao longo do processamento, afetando um pouco esses resultados. Na Etapa 3B, todas as misturas dos nanocompósitos foram feitas considerando essa tabela real de resíduo de argila nos pós concentrados, de forma a garantir a adição dos percentuais corretos de OMMT nos nanocompósitos.

4.11 Etapa 3B - Determinação do índice de fluidez (MFI)

A Tabela 4.8 apresenta os resultados das medidas do índice de fluidez (MFI) das resinas utilizadas na Etapa 3B. A realização desses ensaios teve como objetivo confirmar os resultados de MFI informados pelos fabricantes em cada uma dessas resinas. As medidas foram realizadas a 190 °C e carga de 2,16 Kg de acordo com a norma ASTM D 1238-79 e os valores apresentados correspondem a uma média de dez medições. Pode-se observar que os valores são próximos aos valores informados pelos fabricantes. Dessa forma, garante-se a possibilidade de verificar a influência desses diferentes índices de fluidez nos nanocompósitos obtidos após a etapa 3B.

Tabela 4.8 Índice de fluidez (MFI) das resinas utilizadas na Etapa 3B.

Amostra	MFI (g/10min) medido	MFI (g/10min) Informado pelos fabricantes
EVA TN 2020 (8,5%VA)	2,14 ± 0,02	2,0
EVA PN 2021 (19%VA)	2,11 ± 0,05	2,1
LLDPE LF0720	0,72 ± 0,01	0,7
LLDPE DOW	1,70 ± 0,03	1,5
LLDPE IC 32	28,47 ± 0,17	29

4.12 Etapa 3B - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos

A Tabela 4.9 mostra os resultados da análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos obtidos após a Etapa 3B, sendo que as temperaturas obtidas foram baseadas na análise da derivada dos resultados de TGA (DTGA) e os resíduos foram determinados à 550 °C. No Apêndice A encontra-se as curvas de TGA de todos os nanocompósitos, conforme as Figuras A.1 até A.7. Observa-se através dos resultados obtidos que todos os nanocompósitos apresentaram temperaturas de início de decomposição e máxima perda de massa menores que as matrizes de LLDPE. Porém, na matriz de LLDPE IC 32, que possui MFI de 29, essa redução foi um pouco menor. A diminuição das temperaturas pode ser atribuída à adição de EVA no sistema que, mesmo em quantidades menores, pode ter contribuído para essa redução devido a presença das cadeias de acetato de vinila. Em todas as curvas de TGA, pode ser observada uma pequena perda de massa entre as temperaturas de 300 e 450 °C, referente a decomposição das unidades de acetato de vinila e liberação de ácido acético, o que evidencia a presença do EVA nos nanocompósitos (6% em massa de EVA teórico). Para os nanocompósitos obtidos utilizando EVA com 8,5%VA, o %VA teórico nos nanocompósitos é de 0,5%VA, enquanto que para os nanocompósitos obtidos utilizando EVA com 19%VA, o %VA teórico nos nanocompósitos é de 1,1%VA. Nota-se, para todos os nanocompósitos obtidos, uma pequena diferença em todas as temperaturas de início de decomposição, sendo que os nanocompósitos com 1,1%VA apresentaram temperatura um pouco menor que os nanocompósitos com 0,5%VA. Para a temperatura de máxima perda de massa, os nanocompósitos obtidos com pó concentrado de *spray drying* apresentam esse mesmo comportamento, mas para os pós concentrados obtidos por Drais e extrusora, esse comportamento não foi predominante. Assim, pode existir interferência da presença de EVA e sua degradação na diminuição das temperaturas de início de decomposição e máxima perda de massa dos nanocompósitos.

Tabela 4.9 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos após a Etapa 3B.

Informações sobre as amostras					T _{início de decomposição} (°C)	T _{máxima perda de massa} (°C)	Resíduo (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA			
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	490	502	-
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	477	508	-
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	481	507	-
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	476	487	3,0
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	475	484	2,9
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	479	489	3,2
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	475	486	3,3
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	473	483	3,4
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	478	489	3,4
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	476	484	3,2
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	472	483	3,2
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	479	489	4,0
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	475	485	3,6
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	471	482	3,4
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	470	488	3,8
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	474	484	3,9
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	475,0	484,0	3,5
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	478,8	487,8	4,0
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	473,2	484,4	3,0
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	472,9	482,6	3,3
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	477,0	486,6	3,9

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = spray drying; DS = Drais; EX = extrusora.

Outra explicação para não ter ocorrido um aumento das temperaturas de início de decomposição e máxima perda de massa pode ser à baixa dispersão

da argila na matriz e a presença de tactóides. As temperaturas de início de decomposição e máxima perda de massa são indicativos da estabilidade térmica dos materiais e esperava-se que essa estabilidade térmica melhora-se com a adição de nanoargila, conforme relatado na literatura [102]. Porém, mesmo com a redução dessas temperaturas, pode-se afirmar que a matriz de LLDPE IC 32 (MFI 29) apresentou resultados melhores, devido a menor redução das temperaturas de início de decomposição e máxima perda de massa em comparação com as outras matrizes. As maiores diferenças entre essas temperaturas comparando as matrizes e os nanocompósitos foram de: 17 °C na temperatura de decomposição do nanocompósito de LLDPE LF0720 (MFI 0,7) com EVA de 19%VA e 3,5% OMMT obtido por extrusora; e de 25 °C na temperatura de máxima perda de massa do nanocompósito de LLDPE DOW (MFI 1,5) com EVA de 8,5%VA e 3,5% OMMT obtido por Drais.

A Tabela 4.9 também apresenta o percentual de resíduos dos nanocompósitos à temperatura de 550 °C. Os resultados estão próximos ao valor teórico calculado de 3,5%. As diferenças observadas referem-se principalmente às variações durante o processamento dos nanocompósitos na fase de mistura em extrusora dupla rosca. Durante esse processamento, parte do pó concentrado pode se acumular no funil de alimentação e também nas roscas da extrusora. Parte também pode formar uma pequena casca nas roscas após a etapa de dosagem e se desprender de uma única vez, acumulando mais argila naquele momento do processo. Mesmo com o corte dos *pellets* e mistura no estado fundido em extrusora monorosca para obtenção dos filmes, essas heterogeneidades podem não ser totalmente eliminadas. Além disso, a massa utilizada no ensaio de TGA é pequena o que aumenta bastante a possibilidade de desvio dos resultados de percentual de resíduos, sendo necessária uma amostragem maior para eliminar essas diferenças. Os valores de resíduos determinados por TGA foram usados nos cálculos de cristalinidade dos nanocompósitos.

4.13 Etapa 3B - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos

As Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12 mostram os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos nanocompósitos obtidos com a incorporação dos pós concentrados de spray drying, Drais e extrusora após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c). Também foram realizados ensaios com os filmes de LDPE e EVA puros, bem como os filmes brancos das blendas LLDPE-EVA referentes a cada nanocompósito obtido (identificados por letras). No Apêndice B encontra-se os termogramas de DSC de todos os filmes, no 1º ciclo de aquecimento, ciclo de resfriamento e 2º ciclo de aquecimento, conforme as Figuras B.1 até B.29.

Conforme observados nas Figuras B.1 até B.29 do Apêndice B, no segundo aquecimento o comportamento das curvas é diferente em relação ao primeiro aquecimento, devido história térmica das amostras que é destruída após o primeiro aquecimento.

Buscou-se calcular os valores de grau de cristalinidade considerando a possibilidade da blenda ser imiscível e apresentando fases cristalinas de EVA e LLDPE distintas. Porém, não foi observado em nenhum filme de nanocompósito ou blenda de LLDPE-EVA, duas temperaturas T_m e T_c que seriam indicativos de duas fases, devido possivelmente a pequena quantidade de EVA nas misturas (6%EVA teórico). Assim, X_c foi calculado para os nanocompósitos utilizando a equação 4.2:

$$X_c = \left[\text{fração fase EVA} \times \left(\frac{\Delta H_{f_{EVA}}}{\Delta H_{f_0_{EVA}}} \right) + \text{fração fase LLDPE} \times \left(\frac{\Delta H_{f_{LLDPE}}}{\Delta H_{f_0_{EVA}}} \right) \right] \times \left(\frac{1}{(1 - \text{resíduo}_{TGA})} \right) \quad (4.2)$$

Tabela 4.10 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de *spray drying*, obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c).

Informações sobre as amostras					T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA				
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	109	121	116,9	83
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	109	121	95,3	68
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	110	122	131,5	94
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>109,3</u>	<u>75</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	109	122	111,1	74
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>112</u>	<u>124</u>	<u>106,6</u>	<u>73</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	112	125	100,8	67
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>110</u>	<u>121</u>	<u>121,2</u>	<u>84</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	108	121	118,8	79
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>102,6</u>	<u>71</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>112</u>	<u>123</u>	<u>103,1</u>	<u>71</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>109</u>	<u>121</u>	<u>114,3</u>	<u>79</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	109	122	124,2	83
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	86	98	78,3	44
P	EVA- 2,1	-	-	19%	70	86	42,3	39

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = spray drying.

Tabela 4.11 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de Drais, obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c).

Informações sobre as amostras					T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA				
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	109	121	116,9	83
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	108	121	95,3	68
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	110	122	131,5	94
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>117,8</u>	<u>81</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	109	122	111,1	74
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>111</u>	<u>124</u>	<u>102,5</u>	<u>71</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	112	125	100,8	67
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>109</u>	<u>122</u>	<u>118,3</u>	<u>82</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	108	121	118,8	79
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>103,0</u>	<u>71</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>110</u>	<u>124</u>	<u>98,2</u>	<u>68</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>110</u>	<u>122</u>	<u>116,3</u>	<u>81</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	109	122	124,2	83
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	86	98	78,3	44
P	EVA- 2,1	-	-	19%	70	86	42,3	39

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo DS = Drais.

Tabela 4.12 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de extrusora, obtidos após a Etapa 3B, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c).

Informações sobre as amostras					T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA				
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	109	121	116,9	83
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	108	121	95,3	68
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	110	122	131,5	94
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>108,4</u>	<u>75</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	109	122	111,1	74
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>111</u>	<u>124</u>	<u>103,6</u>	<u>72</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	112	125	100,8	67
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>110</u>	<u>122</u>	<u>124,1</u>	<u>86</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	108	121	118,8	79
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>108</u>	<u>121</u>	<u>102,0</u>	<u>70</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>111</u>	<u>124</u>	<u>98,7</u>	<u>68</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	108	122	107,8	72
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>110</u>	<u>122</u>	<u>120,5</u>	<u>84</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	109	122	124,2	83
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	86	98	78,3	44
P	EVA- 2,1	-	-	19%	70	86	42,3	39

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo EX = extrusora.

Como não foi possível detectar ΔH_m do EVA nos termogramas do Apêndice B tanto para as blendas de LLDPE-EVA quanto para os nanocompósitos, a primeira parte da equação de X_c referente a fração da fase EVA ficou igual a zero. O valor da fração da fase LLDPE foi igual a 0,94 e o

valor dos resíduos de TGA foram retirados da Tabela 4.9 do item 4.12 (Etapa 3B - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos). O valor utilizado para a entalpia de fusão cristalina do LLDPE 100% cristalino foi de 140,6 J/g [20,59].

A equação também é reduzida, quando utilizada para os filmes das matrizes e das blendas de LLDPE-EVA, eliminando o último termo que considera a quantidade de resíduos de argila e eliminando o termo da fração da fase não presente na mistura. Além disso, para as blendas de LLDPE-EVA, somente foi considerado o termo relativo à fração da fase LLDPE. O valor utilizado para a entalpia de fusão cristalina do EVA 100% cristalino, para o caso dos EVA's utilizados nesse trabalho, não foram encontrados na literatura. Para se obter uma estimativa desses valores, foi estudada uma relação entre o valor de entalpia de fusão cristalina do polietileno 100% cristalino de 293 J/g [104-105] e os valores de 81,9, 81,1 e 79,8 J/g para os EVA's com 32, 38 e 44%VA obtidos na literatura [106].

A Figura 4.28 apresenta um gráfico comparando o percentual da fase etileno do EVA com os valores de entalpia de fusão cristalina dos materiais 100% cristalinos citados acima (pontos na cor azul) e uma linha de tendência baseada em uma função polinomial limitada entre 80 e 293 J/g. Utilizando-se a função polinomial obtida com a linha de tendência, os valores do ΔH_0 para os EVA's com 8,5 e 19%VA (pontos verdes do gráfico) foram calculados considerando os percentuais de 91,5 e 81,0% de etileno nos EVA's, respectivamente. Assim, os valores de ΔH_0 para os EVA's 100% cristalinos foram estimados em 180,1 J/g para o EVA com 8,5%VA e 107,9 J/g para o EVA com 19%VA. Esses valores foram usados nos cálculos de X_c .

A faixa de temperatura utilizada para determinar os valores de ΔH_m dos materiais foi de 50 °C a 130 °C. Porém, analisando os resultados de X_c nas Tabelas 4.10, 4.11 e 4.12, os valores estão muito acima daqueles obtidos em estudos anteriores [20,59]. Uma possível explicação para isso está no fato da fase etileno do EVA estar cristalizando e, apesar de não ser percebida nos termogramas, sua entalpia de fusão está se somando a entalpia de fusão do

LLDPE, aumentando assim os valores de X_c . As temperaturas de fusão dos EVA's com 19%VA e 8,5%VA são 86 e 98 °C e, nessa faixa de temperatura, não são percebidos ombros adicionais nos termogramas tanto dos filmes brancos como nos nanocompósitos. Em contrapartida, a adição de EVA poderia estar inibindo a cristalização do LLDPE, o que pode ser observado analisando a redução dos valores de X_c dos filmes brancos em comparação com os filmes das matrizes de LLDPE.

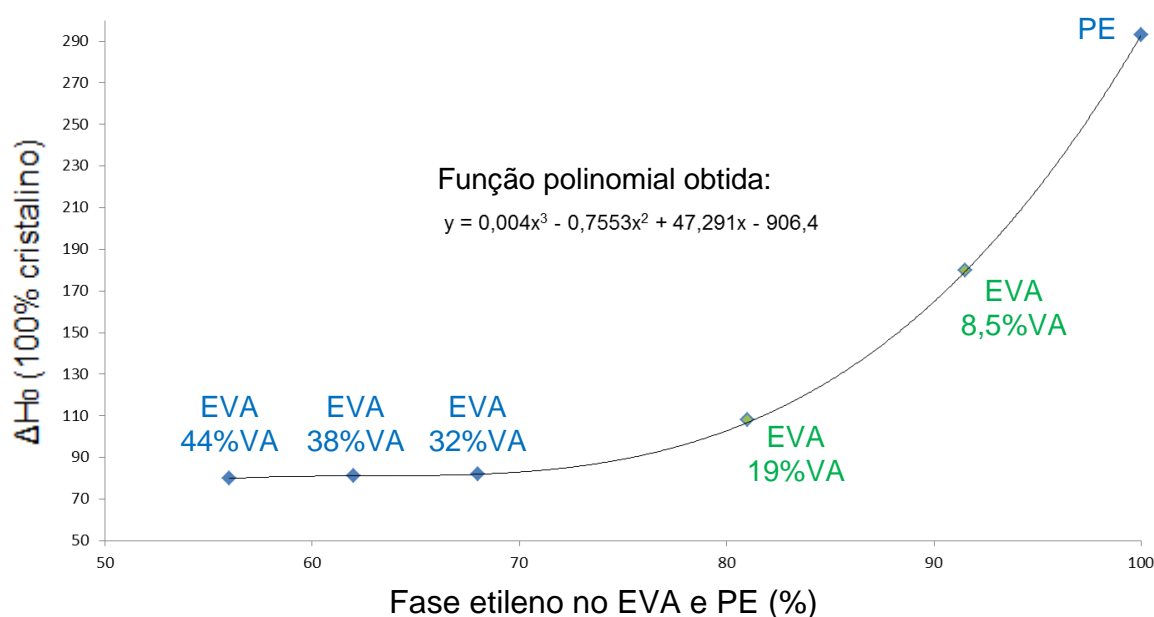


Figura 4.28 Gráfico comparando o percentual da fase etileno do EVA com os valores de entalpia de fusão cristalina para os seguintes materiais 100% cristalinos: polietileno (PE), EVA's com 32, 38 e 44%VA (pontos azuis).

Uma forma de tentar resolver esse problema seria aumentar a temperatura inicial de detecção de ΔH_m , buscando excluir a contribuição da porção de etileno no EVA, mas mantendo o pico de cristalização dentro da faixa de temperatura escolhida. Obtendo novamente os valores de ΔH_m dos materiais, utilizando como pontos de análise temperaturas acima das temperaturas de fusão dos EVA's (100 °C), ou seja, em uma faixa de 100 a 130 °C, os resultados do ΔH_m e X_c se alteram para valores menores, ficando coerentes com os estudos anteriormente apontados. Para os EVA's, as faixas

de temperatura foram de 75 a 110 °C para o EVA com 8,5%VA e de 65 a 95 °C para o EVA com 19%VA. As Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 mostram os resultados de ΔH_m e X_c para todos os filmes obtidos após a etapa 3B considerando essa metodologia.

Tabela 4.13 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de *spray drying*, obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B.

Informações sobre as amostras					ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	53,5	38,1
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	43,8	31,2
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	63,8	45,4
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>46,8</u>	<u>32,3</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	49,0	32,8
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>58,7</u>	<u>40,4</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	56,8	38,0
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>56,7</u>	<u>39,2</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	54,9	36,7
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>46,6</u>	<u>32,2</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	47,6	31,8
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>57,7</u>	<u>39,9</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	48,1	32,2
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>54,0</u>	<u>37,4</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	58,6	39,2
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	49,1	27,3
P	EVA- 2,1	-	-	19%	31,1	28,8

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = spray drying.

Tabela 4.14 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de Drais obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B.

Informações sobre as amostras					ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	53,5	38,1
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	43,8	31,2
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	63,8	45,4
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>52,4</u>	<u>36,2</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	49,0	32,8
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>54,7</u>	<u>37,8</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	56,8	38,0
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>55,2</u>	<u>38,4</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	54,9	36,7
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>46,7</u>	<u>32,4</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	47,6	31,8
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>53,4</u>	<u>37,0</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	48,1	32,2
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>55,7</u>	<u>38,7</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	58,6	39,2
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	49,1	27,3
P	EVA- 2,1	-	-	19%	31,1	28,8

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo DS = Drais.

Tabela 4.15 Resultados da entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e do grau de cristalinidade (X_c) para os filmes com adição dos pós concentrados de extrusora, obtidos após a Etapa 3B, em uma faixa de temperatura de 100 a 130 °C na análise dos termogramas do Apêndice B.

Informações sobre as amostras					ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	53,5	38,1
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	43,8	31,2
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	63,8	45,4
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>46,2</u>	<u>32,1</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	49,0	32,8
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>54,3</u>	<u>37,6</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	56,8	38,0
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>57,1</u>	<u>39,8</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	54,9	36,7
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>46,0</u>	<u>31,7</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	47,6	31,8
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>53,0</u>	<u>36,6</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	48,1	32,2
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>56,5</u>	<u>39,3</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	58,6	39,2
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	49,1	27,3
P	EVA- 2,1	-	-	19%	31,1	28,8

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo EX = extrusora.

Analisando os resultados X_c das Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15, percebe-se comportamentos diferentes para os diversos filmes produzidos pela incorporação do pó concentrado de *spray drying*, Drais e extrusora. A Figura 4.29 mostra uma análise da variação do grau de cristalinidade em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados.

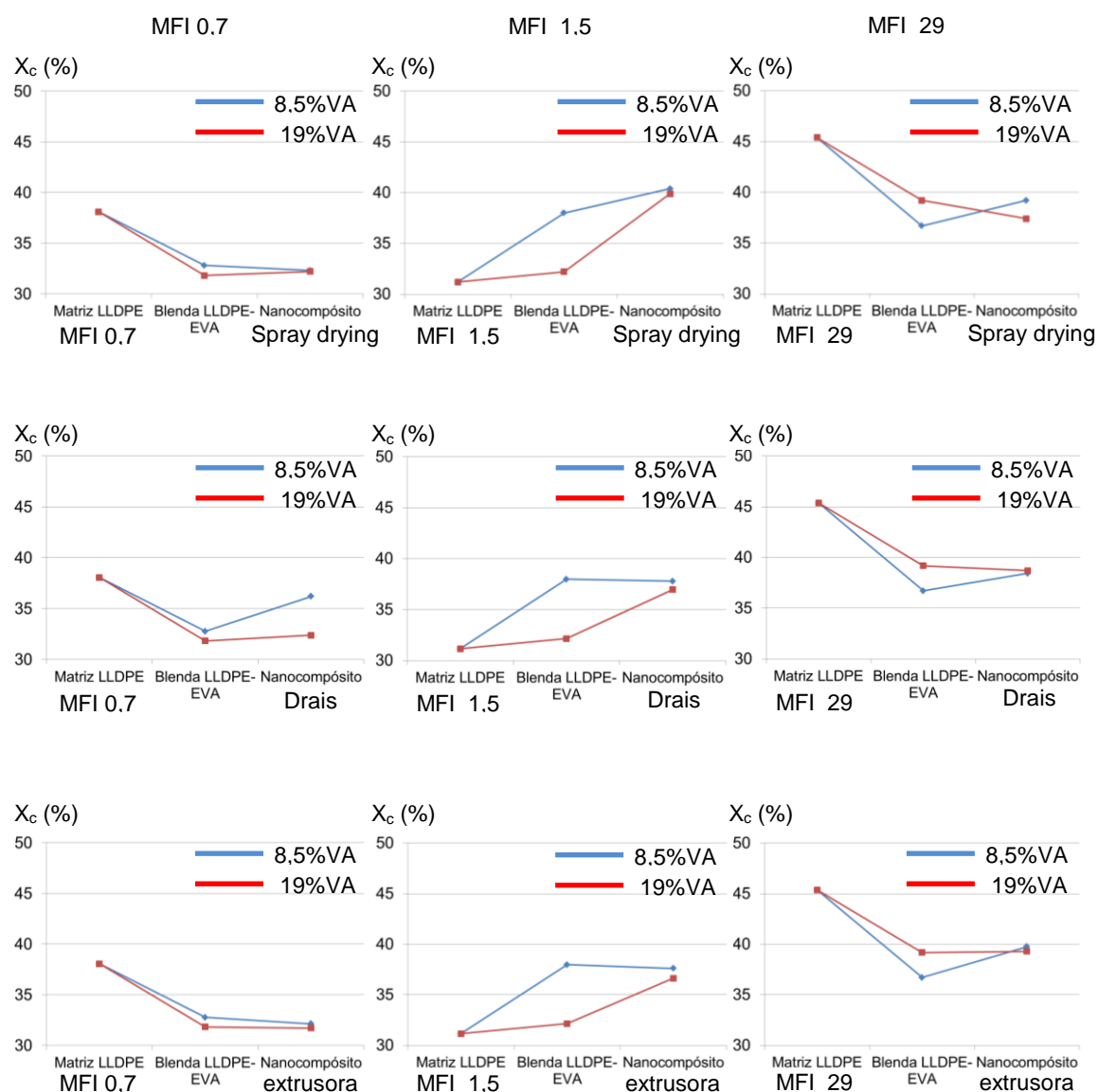


Figura 4.29 Análise da variação do grau de cristalinidade em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila).

Os valores de grau de cristalinidade estão todos em uma faixa de 30 a 45% X_c . Observa-se que para as matrizes de LLDPE com MFI de 0,7 e 1,5, a cristalinidade é maior quando misturada com EVA com 8,5%VA na blenda. Para a matriz de LLDPE com MFI de 29, a cristalinidade é maior quando misturada com EVA com 19%VA na blenda. Além disso, as blendas que utilizam LLDPE com MFI 1,5 apresentam um aumento da cristalinidade com a adição do EVA na matriz e, com a adição de argila, ocorre um novo aumento de X_c , principalmente para o EVA com 19%VA. Isso pode ser explicado pela proximidade dos valores de MFI dessa blenda e, com a adição da argila, a mesma pode ter agido como um agente nucleante, especialmente para o caso do EVA com 19%VA, onde detectou-se um aumento da temperatura de cristalização em relação à blenda. Também percebe-se uma pequena tendência de aumento do grau de cristalinidade quando se utiliza os pós concentrados de argila e EVA com 8,5%VA quando compara-se com os pós com 19%VA. Uma explicação para essa diferença pode estar na melhor compatibilidade entre as matrizes de LLDPE e o EVA com maior quantidade de etileno e menor quantidade de %VA, além da própria quantidade de acetato de vinila na mistura total que é praticamente o dobro nas blendas obtidas com EVA de 19%VA. Com exceção do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais com EVA (8,5%VA) e 3,5% em massa de argila, onde a grau de cristalinidade aumentou em 3,4% X_c , os outros nanocompósitos apresentaram valores de X_c em uma faixa muito próxima e não ocorreram grandes variações influenciadas pelo tipo de processo de obtenção dos pós concentrados. Dessa forma, o uso dos processo de *spray drying*, Drais ou extrusora são bastante equivalentes. Essa informação é importante, pois mudanças muito grandes no grau de cristalinidade podem ocasionar variações significativas nas propriedades dos materiais, especialmente nas propriedades de transporte de gases avaliadas nesse trabalho.

4.14 Etapa 3B - Análise dinâmico-mecânica dos filmes dos nanocompósitos

As Figuras 4.30, 4.31 e 4.32 apresentam os resultados da análise dinâmico-mecânica (DMA) dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's. O comportamento de relaxação dos polietilenos é influenciado por características da estrutura do polímero, tais como o grau de cristalinidade, a espessura lamelar e a fase amorfa. Na Figura 4.30 foi colocada uma linha tracejada para representar os processos de relaxação α , β e γ (alfa, beta e gama). Esses processos de relaxação são observados nos seguintes intervalos de temperatura:

- α : da temperatura ambiente até a temperatura de fusão cristalina (T_m);
- β : intervalo de temperatura de 0 °C a -50 °C;
- γ : intervalo de temperatura de -90 °C a -140 °C.

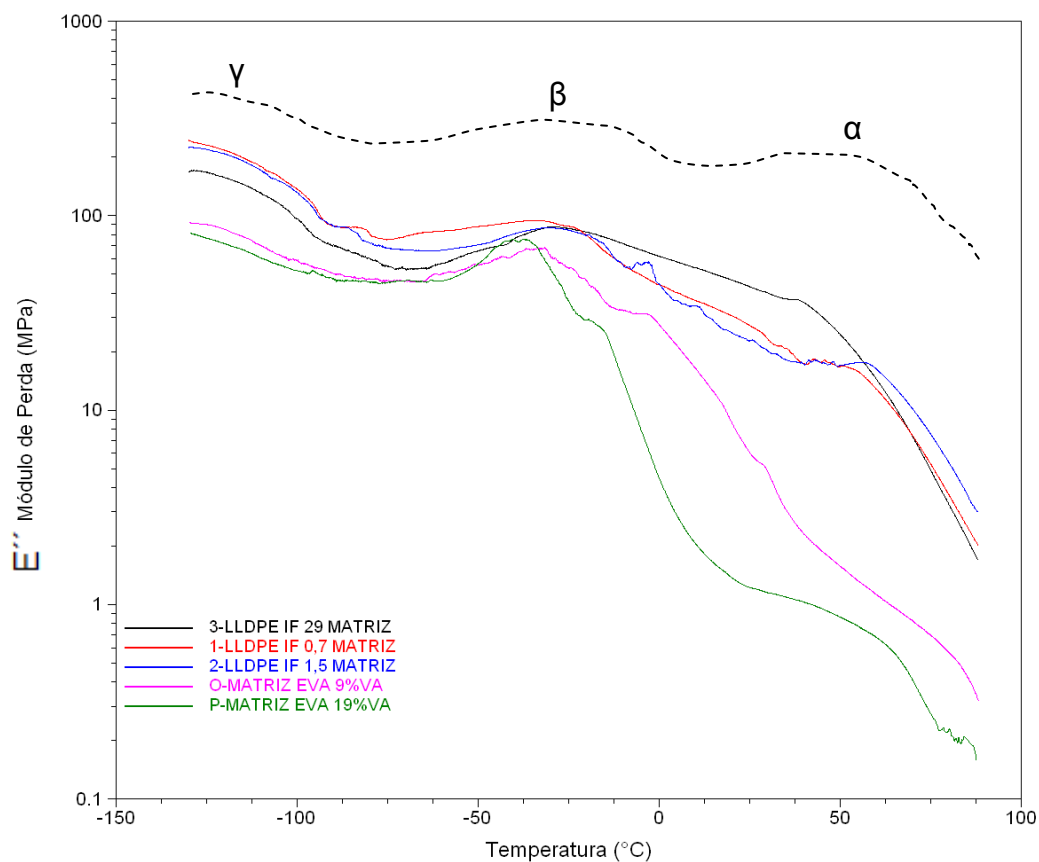


Figura 4.30 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's.

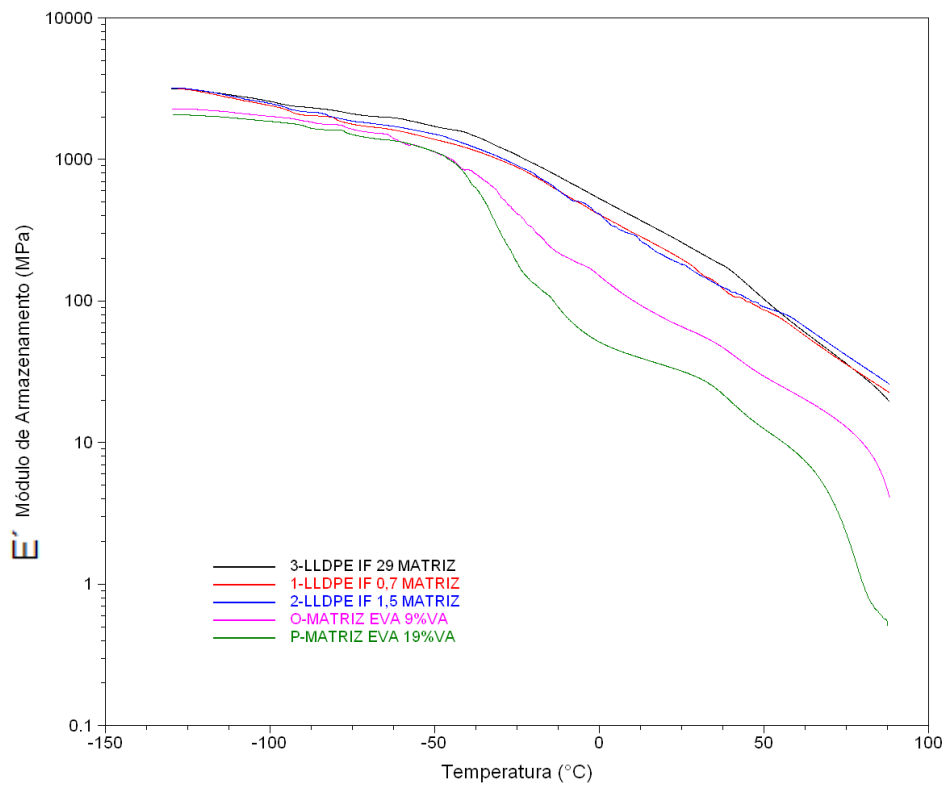


Figura 4.31 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's.

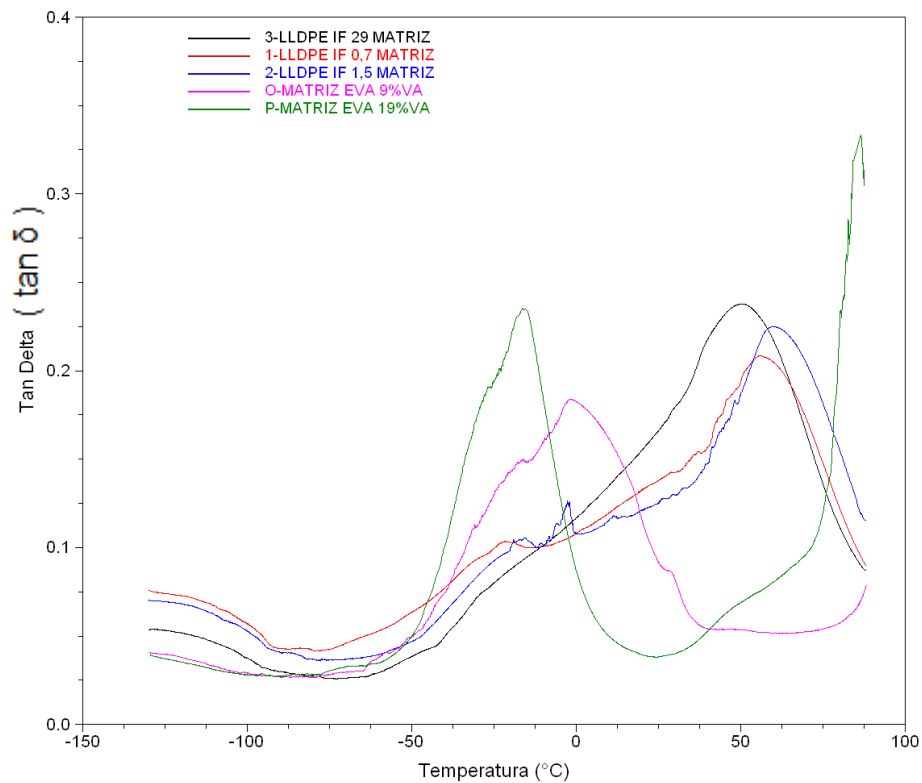


Figura 4.32 Tan delta ($\tan \delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes das matrizes de LLDPE's e EVA's.

A relaxação α em geral é observada nos polímeros semicristalinos e seu sinal intensifica-se com o aumento do grau de cristalinidade, sendo relacionada à mobilidade das cadeias poliméricas dentro da fase cristalina, na região amorfa interlamelar [20]. Nos polietilenos a relaxação α consiste em dois picos em ordem decrescente de temperatura α_1 e α_2 que estão sobrepostos, sendo que α_1 está relacionado a um processo de escorregamento intralamelar e/ou mobilidade da região intercristalina e α_2 está relacionada à mobilidade da região intracristalina que envolve o movimento transicional de segmentos de cadeia ao longo do eixo “c” dentro da célula unitária. As relaxações β e γ são interpretadas de diversas formas na literatura, conforme os itens abaixo [20];

- β : relaxação relacionada a ramificações nos polietilenos, aumentando sua intensidade com o aumento de ramificações [107-108]; relaxação referente a ramificações curtas na fase amorfa [109]; relaxação de segmentos de cadeia na região interfacial [110];

- γ : relaxação relacionada ao movimento de segmentos de cadeia desordenados na superfície dos cristais poliméricos [111]; relaxação que se origina em parte da mobilidade de defeitos nas regiões cristalinas [107,112-113]; relaxação relacionada a transição vítrea da sequência metilênica tendo o mesmo efeito da transição frágil-dúctil [114]; relaxação sub-vítrea que pode ser relacionada com o mecanismo de *crankshaft motion* em que cinco ou três ligações carbônicas movem-se como um virabrequim, que é inibido pela matriz devido a necessidade de um volume livre considerável para esse movimento [115]; essas pesquisas indicam que a relaxação γ refere-se à transição vítrea do polietileno, mas ainda não há uma aceitação final para o entendimento da origem dessa relaxação γ .

Assim, os resultados de DMA foram utilizados para se determinar a temperatura on-set para a relaxação γ no módulo de perda, aceitando que essa temperatura refere-se à temperatura de transição vítrea (T_g) do LLDPE. Para os EVA's, utilizou-se o ponto de máximo de $\tan \delta$, conforme estudos anteriores [91, 116]. Os resultados de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ de todos os filmes obtidos se encontram no Apêndice C,

Figuras de C.1 à C.36. As Tabelas 4.16, 4.17 e 4.18 mostram os valores de T_g para todos os filmes obtidos após a etapa 3B.

Tabela 4.16 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de *spray drying* após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda.

Informações sobre as amostras					T_g (°C)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA	
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	-114,0
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	-115,6
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	-114,3
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>-115,0</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	-116,2
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>-114,6</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	-112,5
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	<u>-115,3</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	-114,7
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>-114,0</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	-112,9
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>-113,6</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	-114,3
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	<u>-109,9</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	-116,0
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	-1,5
P	EVA- 2,1	-	-	19%	-16,3

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = spray drying.

Tabela 4.17 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de Drais após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda.

Informações sobre as amostras					T_g (°C)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA	
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	-114,0
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	-115,6
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	-114,3
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>-112,6</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	-116,2
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>-113,4</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	-112,5
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	<u>-115,3</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	-114,7
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>-115,6</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	-112,9
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>-114,8</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	-114,3
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	<u>-116,2</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	-116,0
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	-1,5
P	EVA- 2,1	-	-	19%	-16,3

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo DS = Drais.

Tabela 4.18 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de extrusora após a etapa 3B; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda.

Informações sobre as amostras					T_g (°C)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA	
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	-114,0
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	-115,6
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	-114,3
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>-115,5</u>
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	-116,2
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>-114,1</u>
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	-112,5
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	<u>-116,7</u>
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	-114,7
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>-114,9</u>
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	-112,9
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>-115,2</u>
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	-114,3
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	<u>-114,9</u>
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	-116,0
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	-1,5
P	EVA- 2,1	-	-	19%	-16,3

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo EX = extrusora.

Analisando os resultados T_g das Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15, percebe-se comportamentos diferentes para os diversos filmes produzidos pela incorporação do pó concentrado de *spray drying*, Drais e extrusora. A Figura 4.33 mostra uma análise da variação T_g em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados.

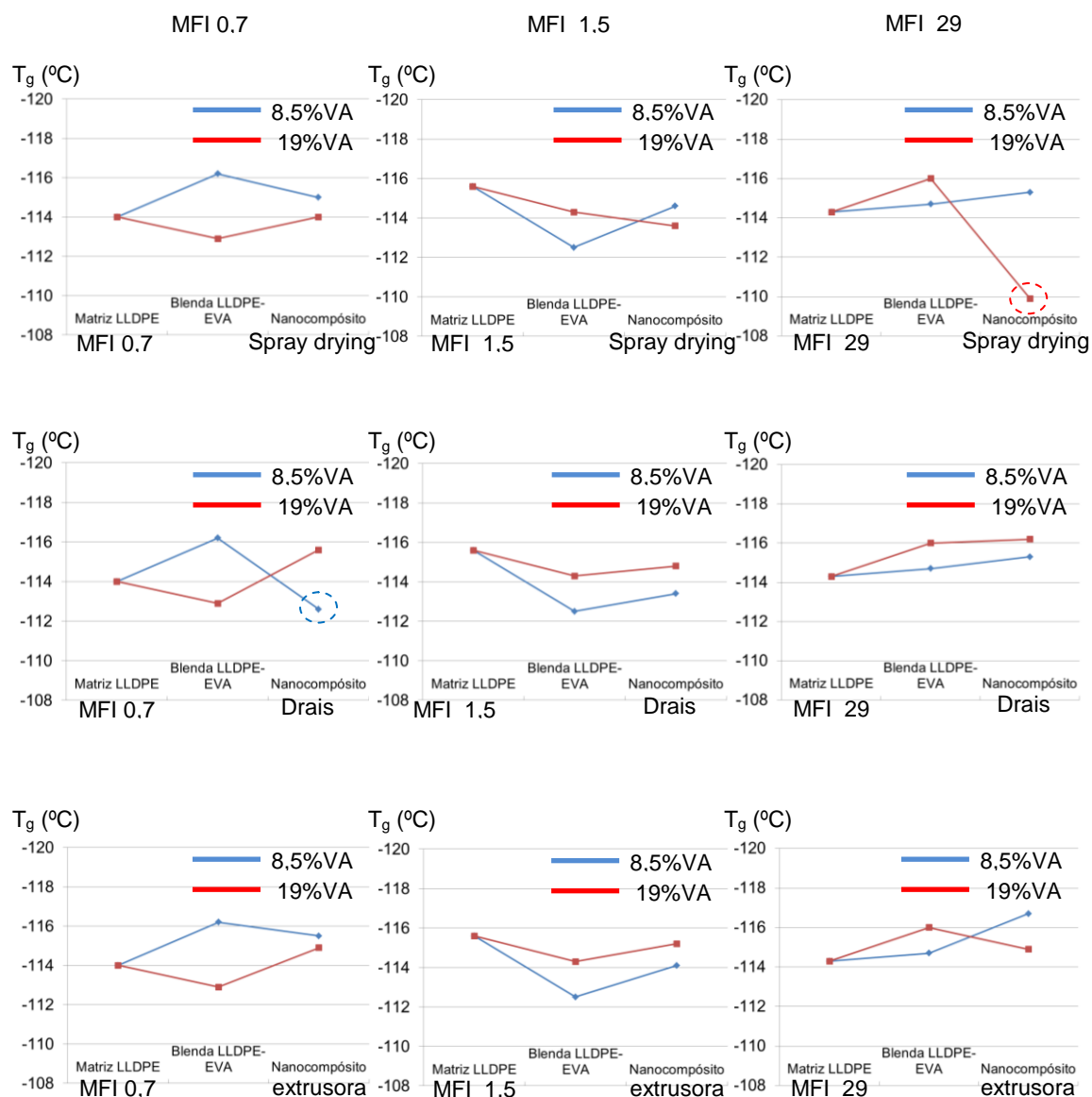


Figura 4.33 Análise da variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila) (escala de T_g invertida).

A obtenção da temperatura on-set para a relaxação γ no módulo de perda foi trabalhosa, pois as curvas apresentam variações que influenciam na análise e interpretação dos resultados. Na busca por um método para tentar reduzir a subjetividade desse processo, definiu-se o uso de um intervalo de temperatura entre $-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, tentando encontrar o valor de máximo inicial do módulo de perda devido a relaxação γ .

Os valores da temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos e dos filmes brancos estão todos em uma faixa de -109 a $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Observa-se que para as matrizes de LLDPE com MFI de 1,5 e 29, a T_g é maior quando misturada com EVA com 8,5%VA na blenda. Para a matriz de LLDPE com MFI de 0,7, a T_g é maior quando misturada com EVA com 19%VA na blenda. Além disso, as blendas que utilizam LLDPE com MFI 1,5 apresentam um aumento da T_g com a adição do EVA na matriz e, com a adição de argila, ocorre em geral uma redução de T_g .

Destaca-se o comportamento do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* com EVA (19%VA) e 3,5% em massa de argila (marcado com um círculo vermelho tracejado na Figura 4.33), onde a T_g aumentou de $-116\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($6\text{ }^{\circ}\text{C}$ de diferença, 5,3%). Para esse nanocompósito, possivelmente a adição do pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* devido a uma maior interação das lamelas de argila com o EVA e a matriz de LLDPE, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas. Essa maior interação pode estar relacionada a melhor dispersão da nanoargila na matriz. Nota-se que o pó concentrado de *spray drying* utilizado nesse nanocompósito foi o que apresentou o melhor resultado de DRX, conforme o item 4.9. Porém, o aumento foi significativo somente para a matriz com o maior índice de fluidez (MFI 29), indicando que nesse caso pode ter ocorrido uma melhor dispersão do pó concentrado de EVA-OMMT ao longo do processamento no estado fundido, tanto na incorporação em extrusora dupla-rosca quanto na produção dos filmes em extrusora mono-rosca. Porém, o EVA utilizado nesse pó concentrado é o que possui o maior %VA, e quando se utiliza o pó concentrado de *spray drying* com menor %VA, o efeito do aumento da T_g é anulado. Dessa forma, a existência de um maior teor

de acetato de vinila no pó concentrado processado por *spray drying* pode facilitar a dispersão do EVA-OMMT na matriz polimérica. Esse efeito pode estar ligado diretamente a melhor facilidade de solubilização do EVA com 19%VA nas etapas iniciais de intercalação em suspensão e também a possibilidade de ter ocorrido algum tipo de problema com o modificador orgânico durante a intercalação em suspensão das misturas de EVA com 8,5%VA, conforme relatado no item 4.9.

O mesmo comportamento também foi observado em menor grau para outros nanocompósitos, destacando-se dentre eles o nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais com EVA (8,5%VA) e 3,5% em massa de argila (marcado com um círculo azul tracejado na Figura 4.33) onde a T_g aumentou de $-116,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-112,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ de diferença; 3,1%). O pó concentrado de Drais utilizado nesse nanocompósito foi o que apresentou o segundo melhor resultado de DRX, conforme o item 4.9. Porém, o aumento da T_g ocorreu somente para a matriz de LLDPE com MFI de 0,7, utilizando o pó concentrado de Drais. Nesse caso, pode ter ocorrido uma melhor compatibilidade entre as matrizes de LLDPE e o EVA com 8,5%VA, devido a maior quantidade de etileno e menor quantidade de %VA, favorecendo a dispersão do pó concentrado de Drais na matriz durante o processamento no estado fundido. Além disso, esse resultado pode estar relacionado aos resultados de grau de cristalinidade do item 4.13, onde esse nanocompósito teve o X_c aumentado em 3,4% em comparação com a blenda.

A influência da argila no módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E') pode ser observada nas Figuras C.1 a C.36 do Apêndice C. Em geral, nota-se um aumento tanto de E'' quanto de E' com a adição dos pós concentrados de EVA-OMMT em comparação com as blendas LLDPE-EVA. Quando se compara os resultados obtidos para os nanocompósitos, analisando os processamentos por *spray drying*, Drais e extrusora, os valores estão bastante próximos. Pode-se observar que para os nanocompósitos obtidos com pós concentrados obtidos por *spray drying*, o aumento de E'' e E' em comparação com a blenda LLDPE-EVA é mais evidente para a matriz de LLDPE com MFI de 29 e, nessa condição, ainda maior para o pó concentrado

com 19%VA. Os resultados de E'' e E' estão relacionados diretamente à morfologia obtida nos filmes produzidos, sendo que o aumento de ambos indica uma melhor dispersão da argila na matriz, bem como uma melhor interação entre carga-polímero. A existência de grandes tactóides e a baixa interação da nanocarga com a matriz polimérica, ao contrário, reduziria os valores de E'' e E' . Assim, pode-se inferir sobre a melhor dispersão e interação na argila no nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* com EVA (19%VA) e 3,5% em massa de argila, corroborando com o resultado de aumento da T_g colocado anteriormente.

Em blendas imiscíveis, seria possível detectar a T_g de cada polímero devido a interações fracas entre as cadeias formando domínios separados de cada componente ou ainda uma quantidade pequena pode interagir ocasionando uma alteração na T_g e na velocidade com que as cadeias adquirem mobilidade, refletindo em um deslocamento e aproximação da T_g de cada componente, formando uma blenda parcialmente imiscível. Em blendas miscíveis, uma única T_g seria detectada. Analisando os resultados de Tan delta ($\tan\delta$) do Apêndice C, nota-se ruídos e pequenos aumentos do valor de $\tan\delta$ próximo a temperatura de máximo $\tan\delta$ calculado para os EVA's. Isso pode ser um indicativo da imiscibilidade do EVA no LLDPE. Porém, as mudanças ainda são muito tênues, possivelmente devido a pequena quantidade de EVA nos sistemas e conseqüentemente o pequeno %VA nos materiais. Deve-se destacar o fato de que as amostras utilizadas nos ensaios de DMA serem obtidas em forma de filmes, com espessura média de 90 μm . Por mais que esses filmes sejam cortados na dimensão correta usando tesoura cirúrgica, possíveis defeitos nessa preparação podem afetar diretamente o resultado de DMA. Além disso, heterogeneidades e defeitos microscópicos dos filmes também possibilitam alterações nos resultados, devido a pequena porção em volume de material. Porém, mesmo com todas essas limitações, pode-se dizer que os resultados de DMA auxiliaram no entendimento da morfologia e das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos materiais.

4.15 Etapa 3B - Microscopia óptica confocal de varredura a laser

Os filmes foram caracterizados através de microscopia óptica, através da técnica chamada microscopia óptica confocal de varredura a laser. Utilizou-se um acessório de luz polarizada, para verificar regiões com possível concentração de tensões. Também foi realizada a análise da rugosidade das amostras através da interpretação das imagens obtidas, utilizando o *software* do microscópio (*Software Olympus*). Durante o uso do equipamento, foram feitos diversos testes utilizando cores diferentes de fundo para encontrar aquela que permitia o melhor ajuste de foco e visualização dos filmes, pois o uso do fundo preto da placa do microscópio não propiciava o melhor contraste e visualização óptica. Foram testadas as cores de fundo: branco, amarelo, verde, azul, vermelho e magenta. A cor de fundo que melhor permitiu a visualização dos filmes foi a cor amarela, sendo utilizada como fundo em todos os ensaios. Dessa forma, as imagens de todos os filmes apresentam um tom amarelado e em algumas imagens apareceram pontos avermelhados que estavam presentes no substrato amarelo. Porém, pode-se visualizar perfeitamente todas as superfícies dos filmes, destacando todos os defeitos e imperfeições superficiais. A imagem a laser obtida tanto em 2D quanto em 3D eliminam essa interação com o substrato, permitindo avaliar a qualidade dos filmes obtidos. O Apêndice D apresenta os resultados para todos os filmes obtidos após a etapa 3.B, nas Figuras D.1 à D.63. As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 apresentam os resultados de microscopia (Confocal) dos filmes das matrizes de LLDPE, com aumento de 50 vezes, sendo a primeira imagem a laser 3D, a segunda imagem a laser 2D e a terceira imagem óptica. Nota-se na imagem a laser 2D um pequeno quadrante com a mesma imagem no canto superior esquerdo, onde foi marcado um círculo azul.

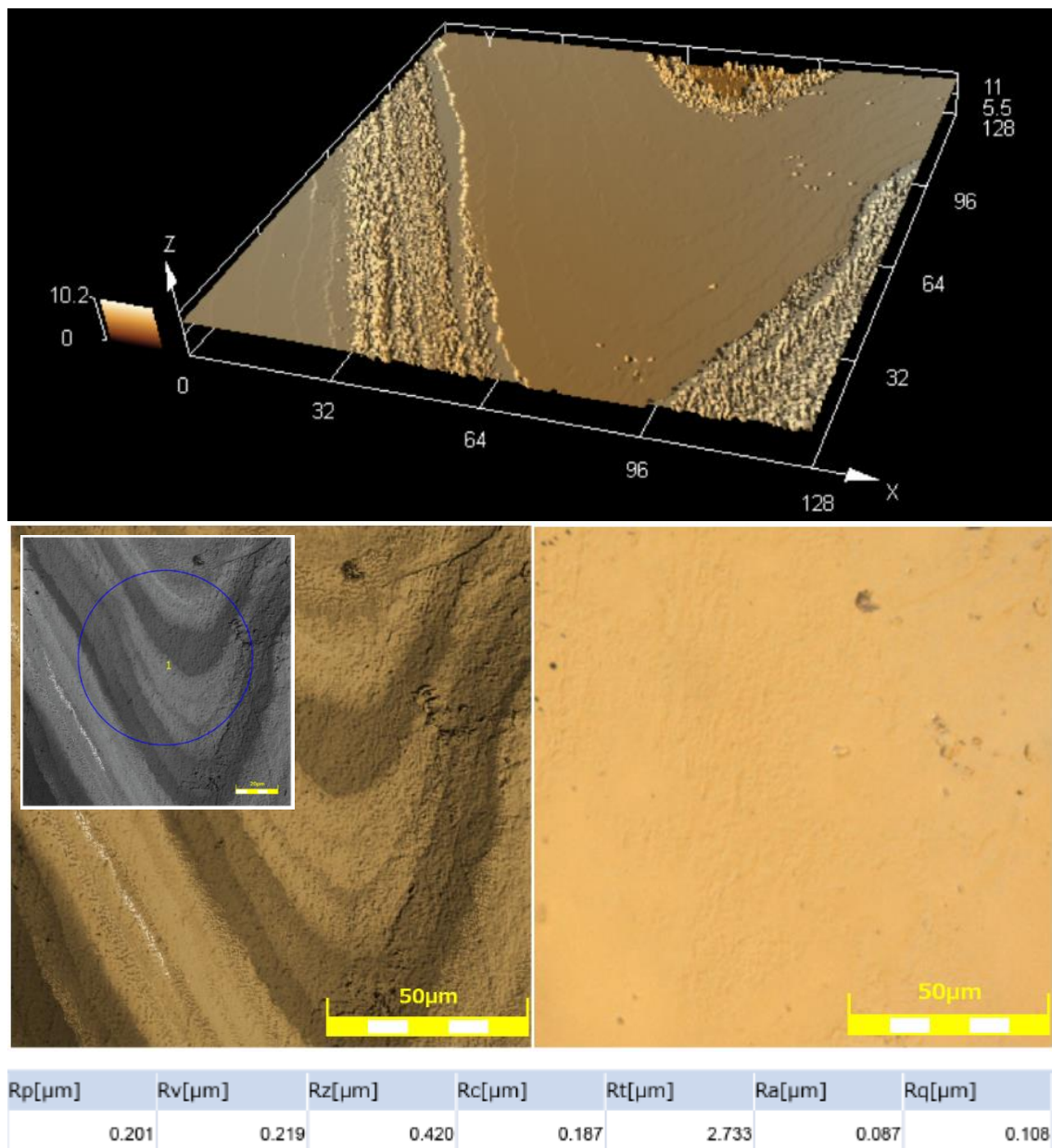


Figura 4.34 Micrografia (Confocal) da amostra 1 de LLDPE (MFI 0,7) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

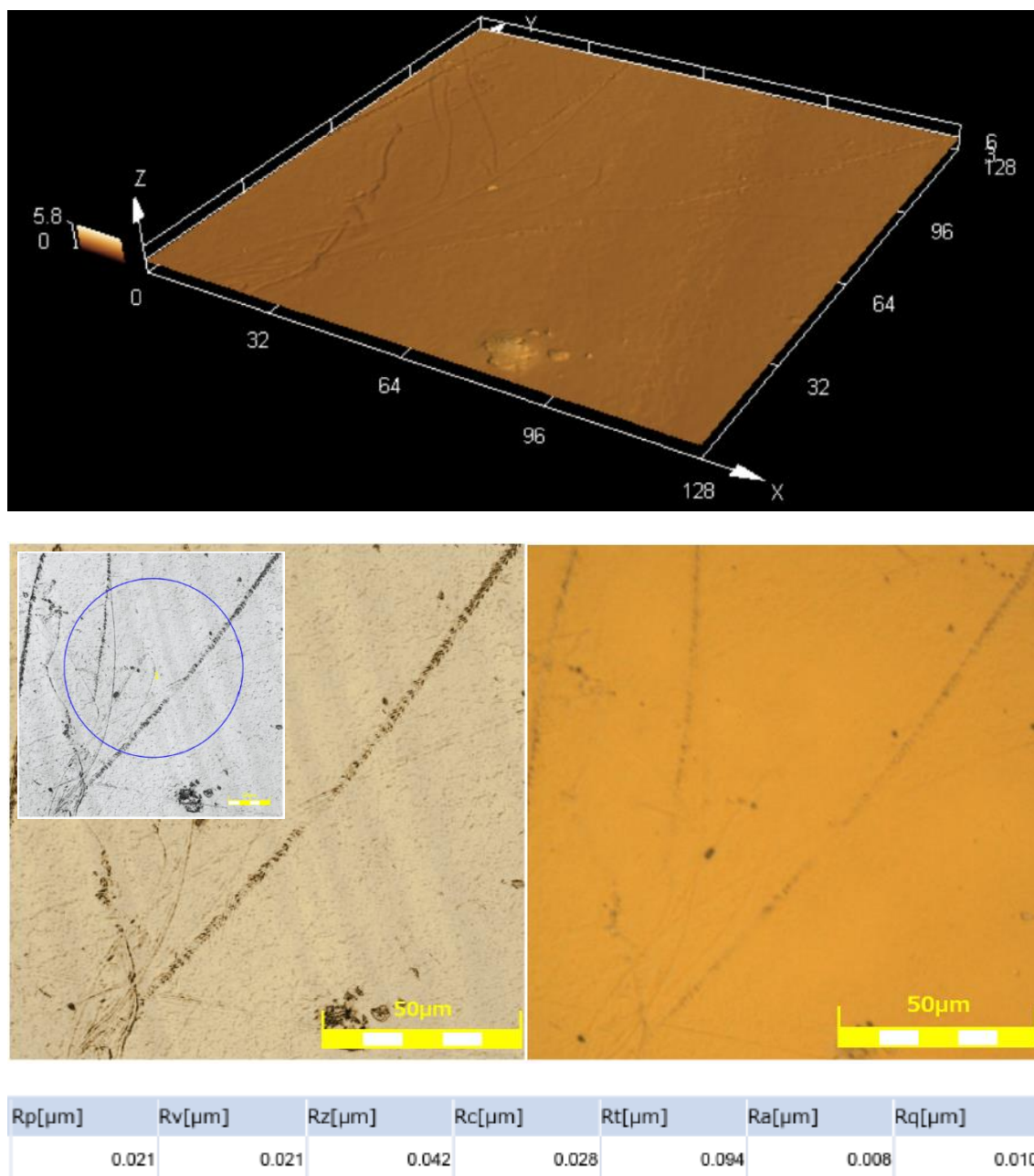


Figura 4.35 Micrografia (Confocal) da amostra 2 de LLDPE LF0720 (MFI 1,5) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

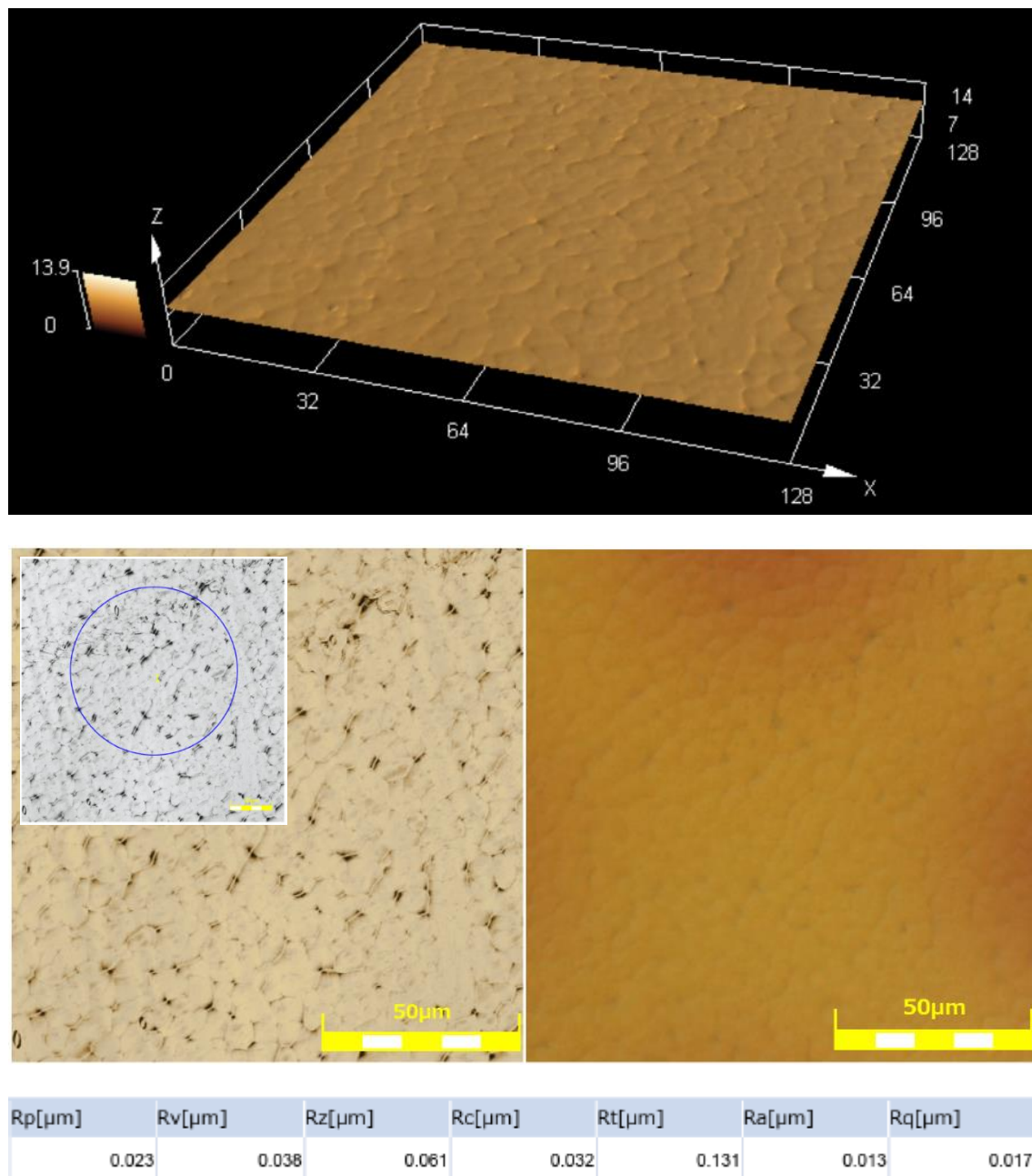


Figura 4.36 Micrografia (Confocal) da amostra 3 de LLDPE (MFI 29) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem óptica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

O software Olympus realiza a medição da rugosidade no perímetro do círculo azul por diversos métodos: R_p , R_v , R_z , R_c , R_t , R_a e R_q (em μm). A Tabela 4.19 mostra as medidas de rugosidade R_a (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos após a etapa 3B. Não foi possível explicar uma relação entre a rugosidade e o tipo de EVA utilizado ou processo de obtenção dos concentrados. A rugosidade está ligada diretamente à região utilizada para a medição e o método escolhido, permitindo mudanças de valores quando se escolhe uma outra região do filme analisado. Seria necessário fazer uma amostragem ao longo de uma região significativa para se obter um resultado confiável.

Em geral, os filmes obtidos utilizando a matriz de LLDPE com MFI de 0,7 apresentaram linhas de fluxo verticais no sentido da extrusão de forma mais acentuada que os filmes de LLDPE com MFI 1,5 e 29. A rugosidade dos filmes de nanocompósitos para essa matriz diminuiu em todos os casos estudados, com a adição dos pós concentrados de EVA/OMMT, independente do processo de obtenção. Os filmes obtidos com a matriz de LLDPE com MFI de 1,5, apesar de apresentarem baixa rugosidade na maioria dos casos, apresentaram muitos defeitos e imperfeições visualizados nos diversos aumentos realizados em comparação com as outras matrizes, o que pode afetar as propriedades. Os filmes obtidos com a matriz de LLDPE com MFI de 29 apresentam superfície com característica nodular, tanto na matriz quando nos filmes de nanocompósitos. Essa característica interferiu de forma que a adição de EVA/OMMT pouco alterou a rugosidade da maioria dos nanocompósitos.

Em algumas imagens é possível perceber riscos micrométricos verticais inerentes à qualidade do polimento da matriz de filmes planos. Também existem riscos transversais, possivelmente gerados com o atrito do filme nos rolos do sistema de puxamento na extrusora monorosca. Praticamente todos os filmes apresentam alguns defeitos micrométricos e pequenas heterogeneidades, que podem afetar os resultados das medidas de transporte a gases e DMA. Os filmes com matriz de LLDPE com MFI de 1,5 apresentam mais defeitos que as outras matrizes.

Tabela 4.19 Medida de rugosidade Ra (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos após a etapa 3B.

Informações sobre as amostras					Rugosidade Ra (μm)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA	
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	0,087
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	0,008
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	0,013
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	0,023
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	0,085
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	0,015
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	0,029
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	0,009
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	0,015
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	0,015
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	0,014
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	0,014
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	0,016
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	0,024
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	0,040
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	0,016
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	0,005
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	0,010
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	0,011
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	0,008
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	0,026

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = spray drying; DS = Drais; EX = extrusora.

4.16 Etapa 3B - Microscopia eletrônica de transmissão dos filmes dos nanocompósitos

Para avaliar os efeitos dos diferentes processos de obtenção na morfologia dos nanocompósitos, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Após o embutimento das amostras em uma resina específica, as amostras foram submetidas ao *trimming* e foram criogenicamente microtomadas com facas de diamante, por um micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, com temperatura da amostra entre -65 e -75 °C e temperatura da faca em -50 °C.

Esse processo demonstrou-se extremamente trabalhoso, pois a faca de diamante não conseguia realizar o corte dos segmentos de material de forma adequada, devido a sua característica flexível. Diversos segmentos eram cortados em espessura acima do indicado, impedindo a visualização das lamelas de argila no microscópio. A maioria dos segmentos eram em parte cortados e em parte esticados e rasgados pela ação da faca de diamante, dificultando a obtenção de imagens no microscópio eletrônico de transmissão. Por diversas vezes, o processo precisou ser repetido, ajustando a velocidade e o ângulo da faca, para se conseguir algum resultado. Outro fator que dificultou a obtenção de imagens foi a facilidade com que os segmentos de material tinham de se dobrar no momento de serem coletados com o grid. Algumas amostras obtidas apresentaram imagens sobrepostas, devido à essa característica do material. Foram utilizados de 3 a 4 grids por amostra e, para algumas delas, foram usados até 6 grids para se conseguir realizar a microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para todos os filmes de nanocompósitos obtidos após a etapa 3.B são apresentados nas Figuras 4.37 à 4.73.

As Figuras 4.37 e 4.38 mostram as micrografias (TEM) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT). Observa-se a presença de tactóides grandes e pequenos alinhados em relação ao fluxo de material durante a extrusão do

filme. Existem algumas regiões com a presença de intercalação e lamelas individualizadas. Aparentemente, a diferença entre o índice de fluidez da matriz de LLDPE (MFI 0,7) e o EVA (MFI 2,1) pode ter restringido a dispersão do pó concentrado de EVA/OMMT, da mesma forma que ocorreu no início do estudo quando se utilizou um LDPE com MFI de 0,32 (conforme item 4.4).

É possível observar na Figura 4.38 a interface entre o tactóide de argila e a matriz, de tonalidade mais clara, podendo ser um efeito de contraste ou indicando que o tactóide possivelmente está destacado da matriz, causando uma baixa interação das lamelas de argila com o material.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram as micrografias (TEM) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT). É possível notar que nessa amostra ocorreu o dobramento do filme no grid, causando a impressão de que as lamelas estão se cruzando transversalmente. Desconsiderando esse fato, nota-se que para a matriz de LLDPE com MFI de 1,5 ocorre o alinhamento dos tactóides e lamelas de argila em relação ao fluxo de material durante a extrusão do filme. Porém, já é possível perceber diversos tactóides de tamanho menor e lamelas intercaladas e individualizadas.

A Figura 4.40 mostra que ocorreu um aumento da distância entre as lamelas de argila, permitindo o início do processo de intercalação das lamelas pelas cadeias poliméricas. Também foi observada uma curvatura das camadas de argila. Essa estrutura ocorre devido às forças de mistura durante o processamento do nanocompósito que curvam as camadas de argila e eventualmente podem atingir esse formato para aliviar as tensões internas [117-119]. Relata-se em trabalhos anteriores que pode ocorrer inclusive a dobra da lamela (*kinking*), devido a falha da placa por uma deformação severa e localizada em um único ponto ao longo de uma região durante o processamento [120].

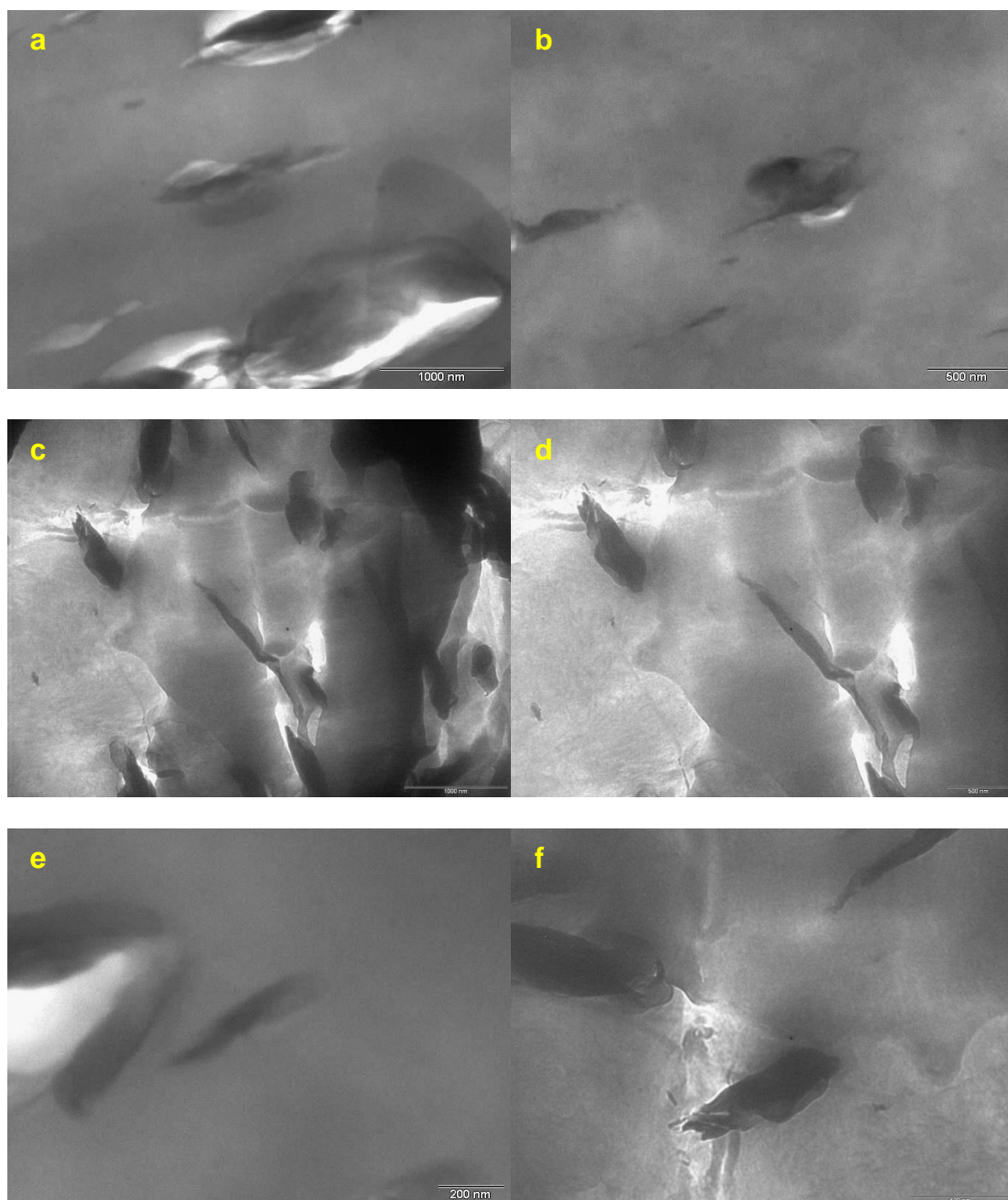


Figura 4.37 Micrografias (TEM) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

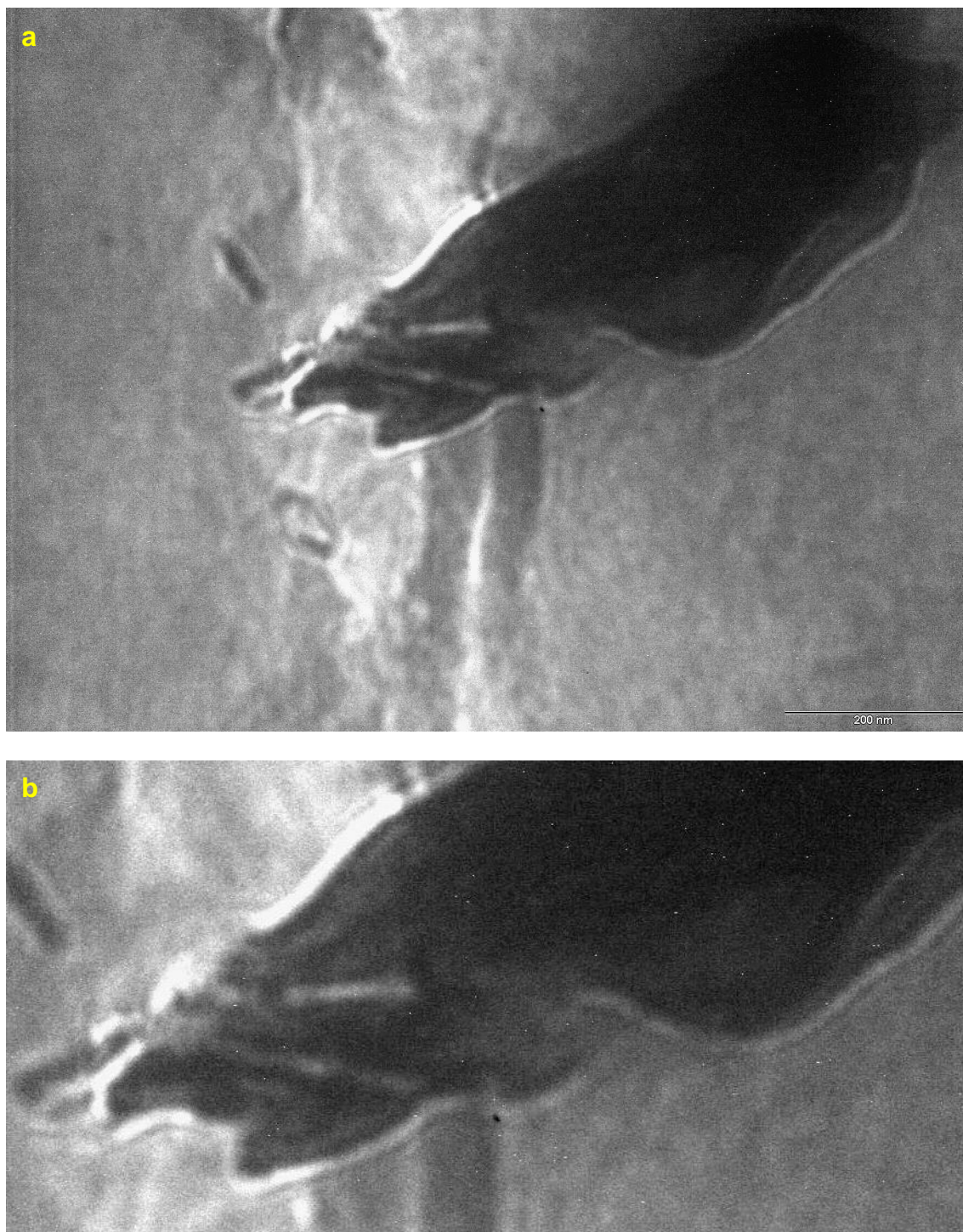


Figura 4.38 Micrografias (TEM) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.



Figura 4.39 Micrografias (TEM) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

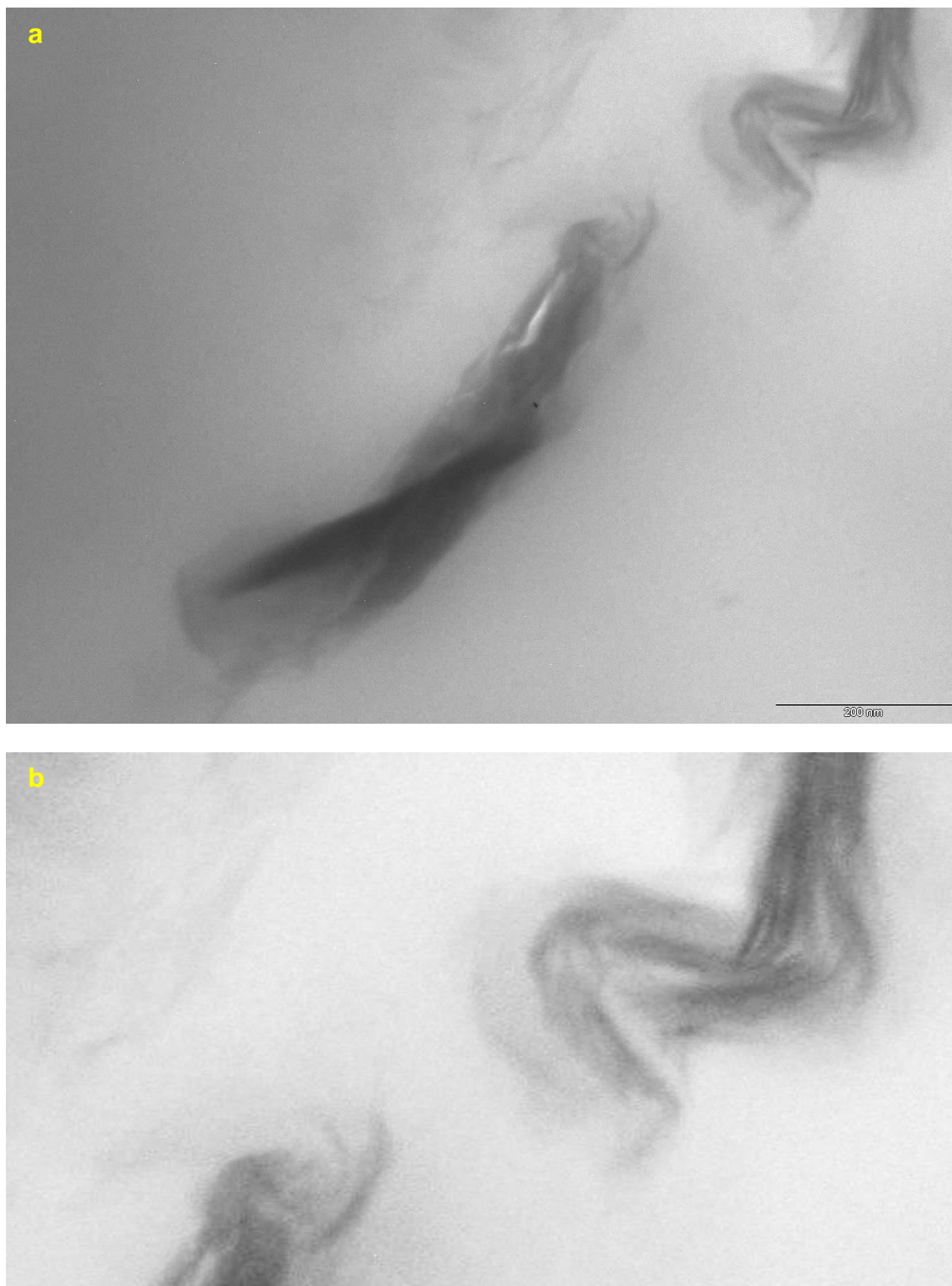


Figura 4.40 Micrografias (TEM) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

As Figuras 4.41 e 4.42 mostram as micrografias (TEM) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT). Nota-se uma morfologia parecida com a amostra 5, com alinhamento dos tactóides e lamelas de argila, mas com diversos tactóides de tamanho menor e lamelas intercaladas e individualizadas. A Figura 4.42 mostra que existe uma tendência de aumento da distância entre as lamelas de argila, permitindo a dispersão na matriz de LLDPE. Analisando essas micrografias, pode-se afirmar que o aumento do MFI da matriz está facilitando esse processo de intercalação e dispersão da argila na matriz.

As Figuras 4.43 e 4.44 mostram as micrografias (TEM) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT). Em algumas micrografias, ocorreu o dobramento do filme no grid, criando a impressão de que as lamelas estão se cruzando transversalmente. Nota-se o mesmo alinhamento observado na amostra 4 (que possui EVA com 8,5%VA), mas os tactóides estão mais finos e espaçados, com a presença de tactóides menores e algumas lamelas individualizadas. Aparentemente, o aumento do %VA permitiu essa morfologia em comparação com a amostra 4, como se a ação do LLDPE fundindo durante a extrusão esticasse mais facilmente as regiões de EVA/OMMT na amostra.

A mesma morfologia da amostra 7 foi observada na amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Figuras 4.45 e 4.46) e amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Figuras 4.47 e 4.48). Porém, para a amostra 9 nota-se que as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão, podendo facilitar a penetração da matriz de LLDPE, o que pode ser um indicativo de um efeito duplo, tanto do aumento do MFI da matriz para 29 quanto do uso do pó concentrado de EVA/OMMT com 19%VA. Cabe lembrar que os resultados de DRX foram melhores para esse pó concentrado. A Figura 4.49 mostra uma micrografia da amostra 9 que ilustra esse efeito duplo, facilitando o desprendimento das lamelas de argila.

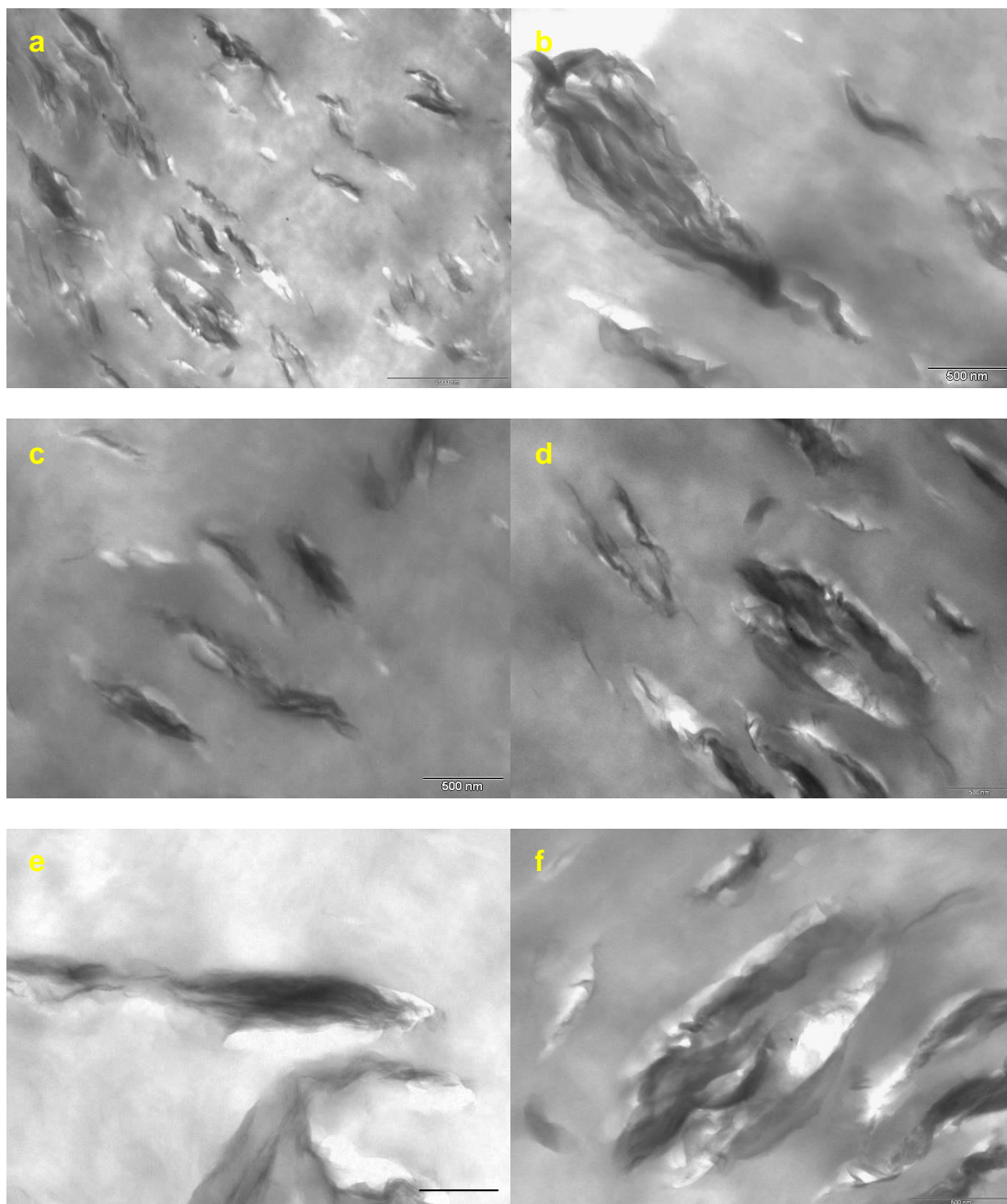


Figura 4.41 Micrografias (TEM) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

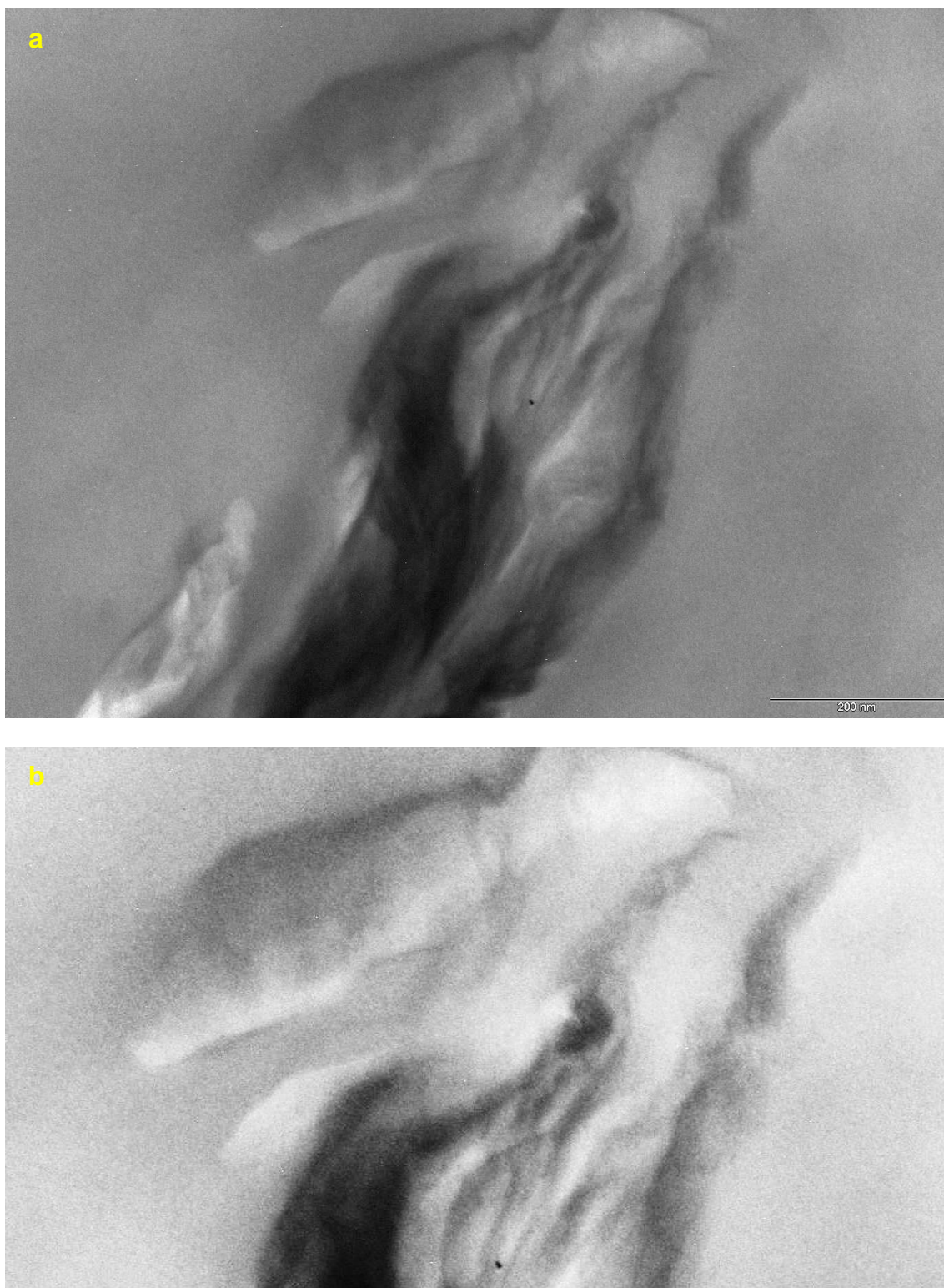


Figura 4.42 Micrografias (TEM) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

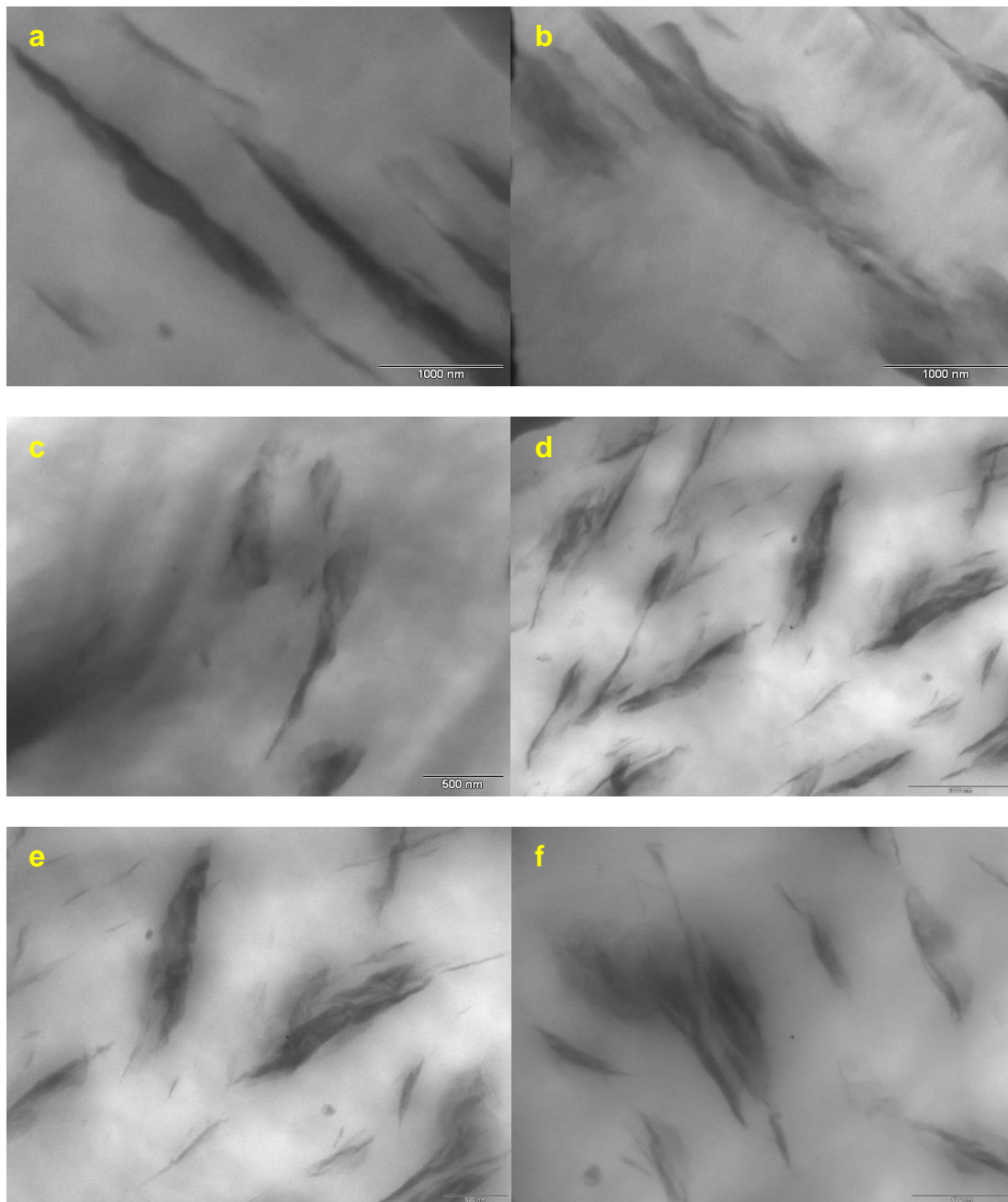


Figura 4.43 Micrografias (TEM) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 11500x; escala = 1000 nm; c) 15000x; escala = 500 nm; d) 19500x; escala = 1000 nm; e) 25000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

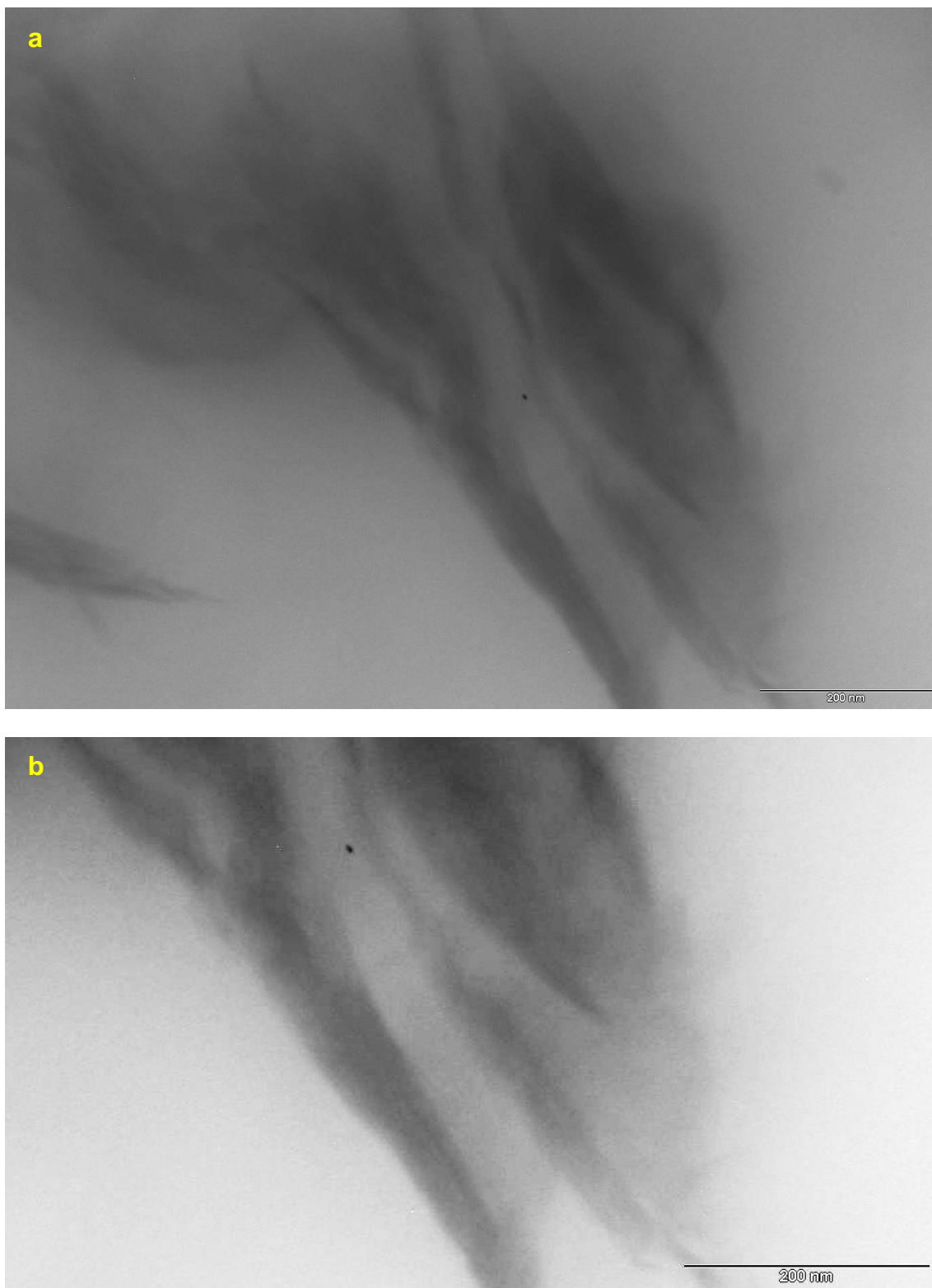


Figura 4.44 Micrografias (TEM) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

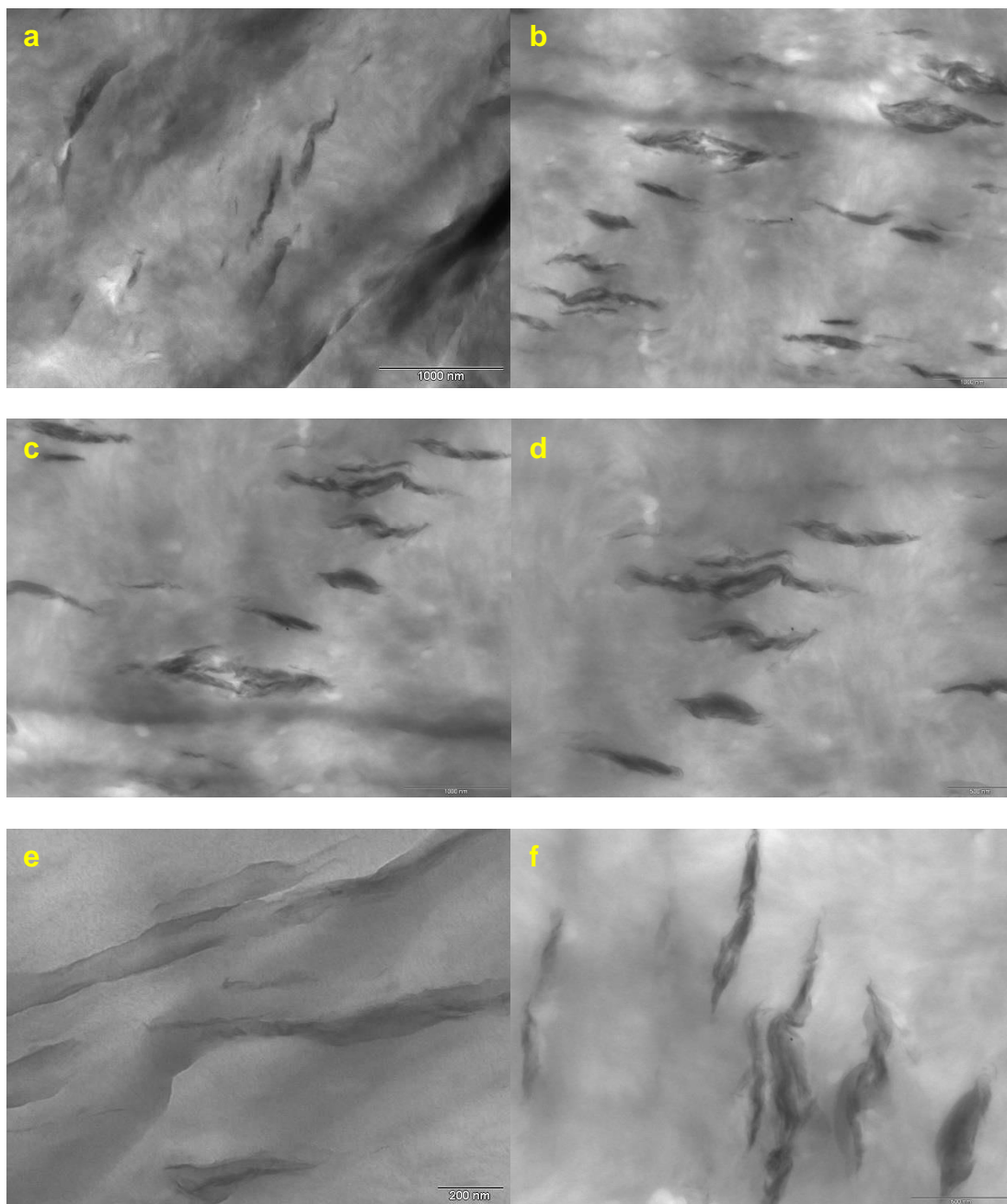


Figura 4.45 Micrografias (TEM) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

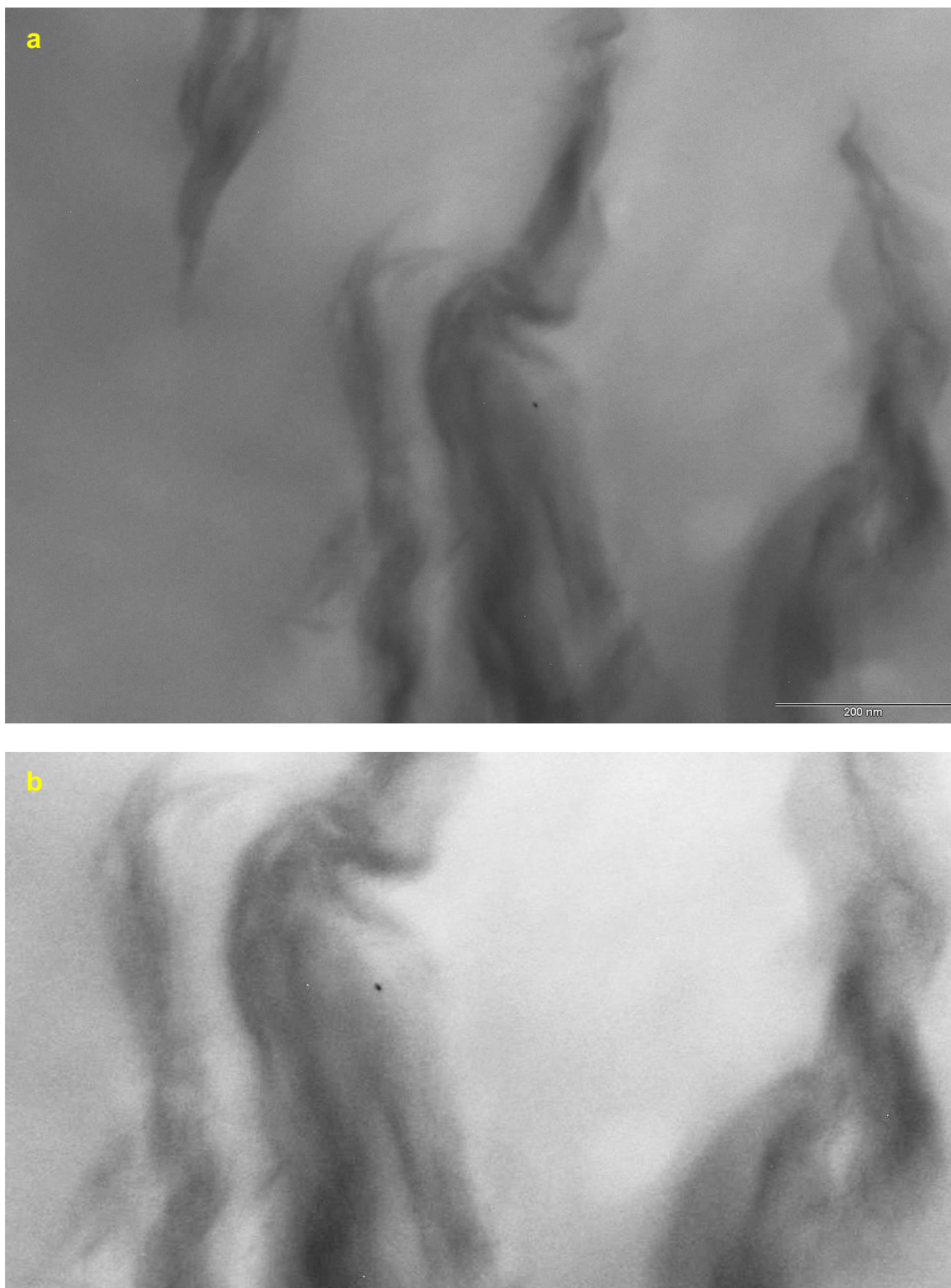


Figura 4.46 Micrografias (TEM) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

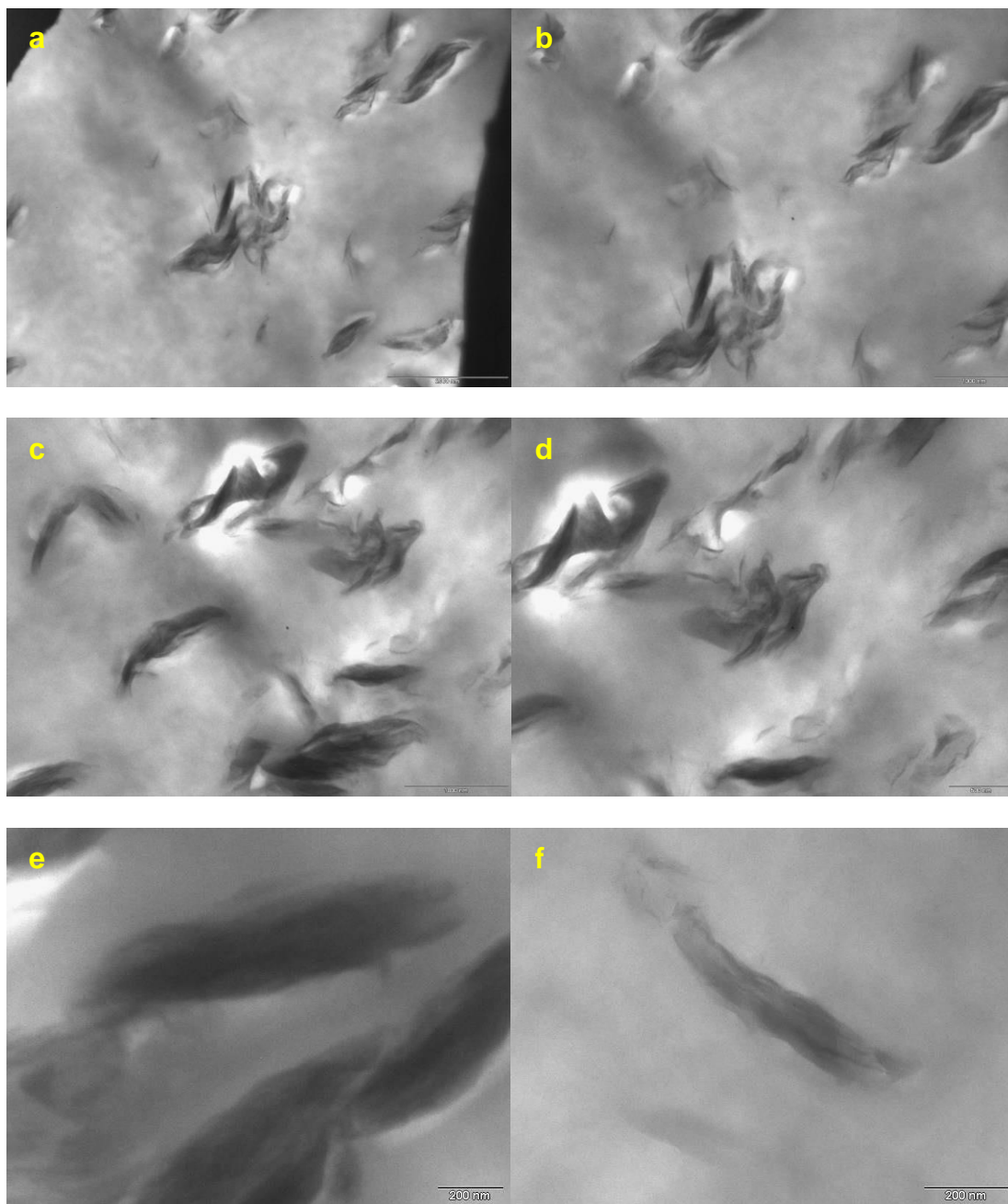


Figura 4.47 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm.

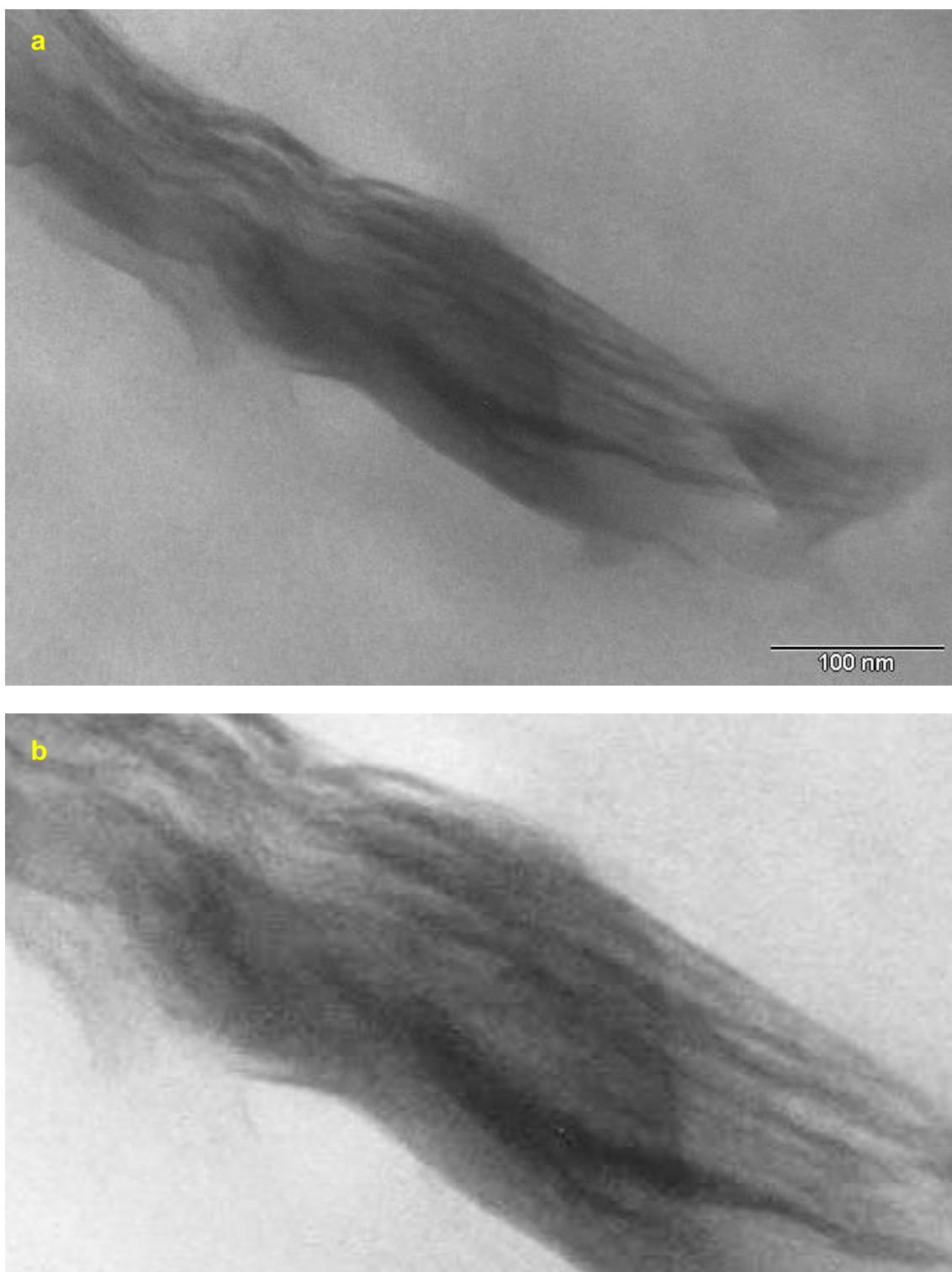


Figura 4.48 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

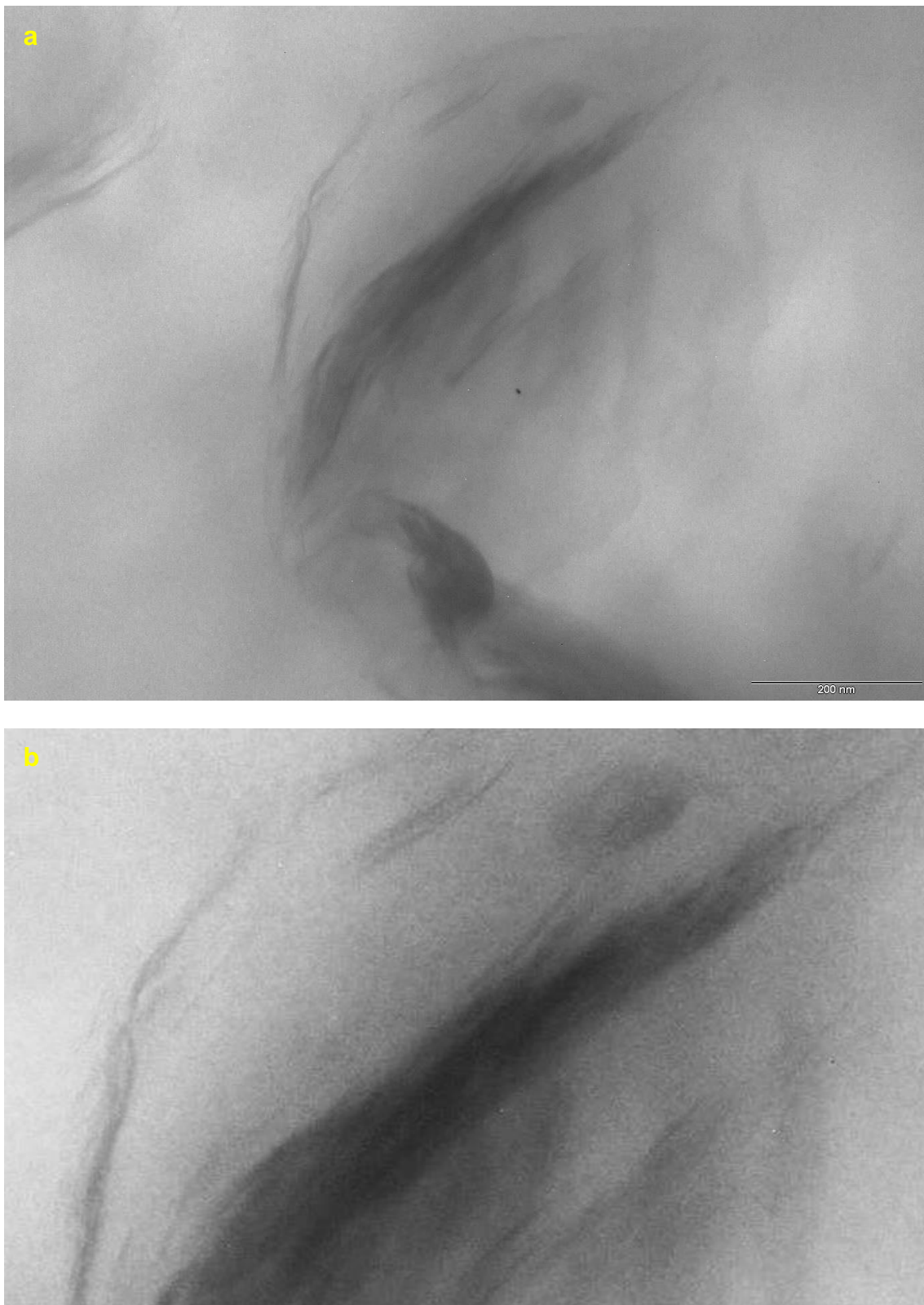


Figura 4.49 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

As Figuras 4.50 até 4.55 mostram as micrografias (TEM) das amostras dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT). Os resultados são similares com os obtidos com os pós de *spray drying*. Nota-se um grande alinhamento e orientação das lamelas de argila para o nanocompósito que utilizou LLDPE com MFI 0,7, com regiões finais de tactóides e lamelas de argila intercaladas (Figura 4.50). Nas amostras seguintes, com o aumento do MFI da matriz, o alinhamento e orientação ainda existem, mas as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão, da mesma forma que detectado nos nanocompósitos que utilizaram o pó concentrado de *spray drying*.

Na Figura 4.52, nota-se marcas paralelas em todas as micrografias, que foram criadas durante o corte pela faca de diamante na preparação das amostras. As mesmas marcas podem ser observadas nas micrografias da Figura 4.56

As Figuras 4.56 até 4.61 mostram as micrografias (TEM) das amostras dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT). Novamente os resultados são similares com os obtidos com os pós de *spray drying*, com regiões de argila mais largas e permitindo a penetração da matriz de LLDPE em comparação com o EVA com 8,5%VA.

As Figuras 4.62 até 4.73 mostram as micrografias (TEM) das amostras dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de extrusora. Novamente os resultados são similares com os apresentados para os pós concentrados de *spray drying* e Drais. A Figura 4.69 mostra que também ocorre um princípio de esfoliação quando se usa o EVA com 19%VA no pó concentrado obtido por extrusora.

Pode-se observar na Figura 4.71 uma curvatura das camadas de argila, como o observado na Figura 4.40 e discutido anteriormente.

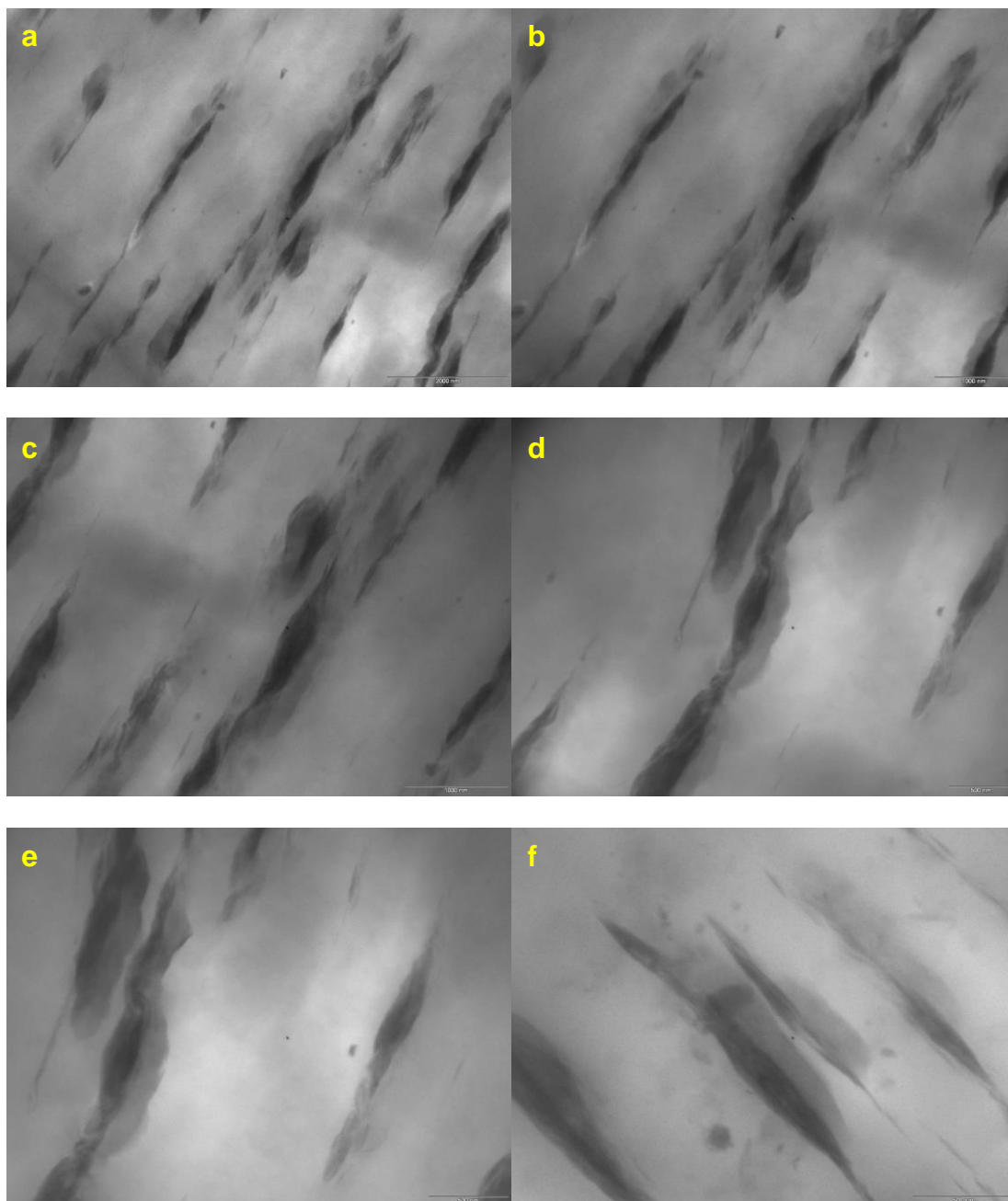


Figura 4.50 Micrografias (TEM) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

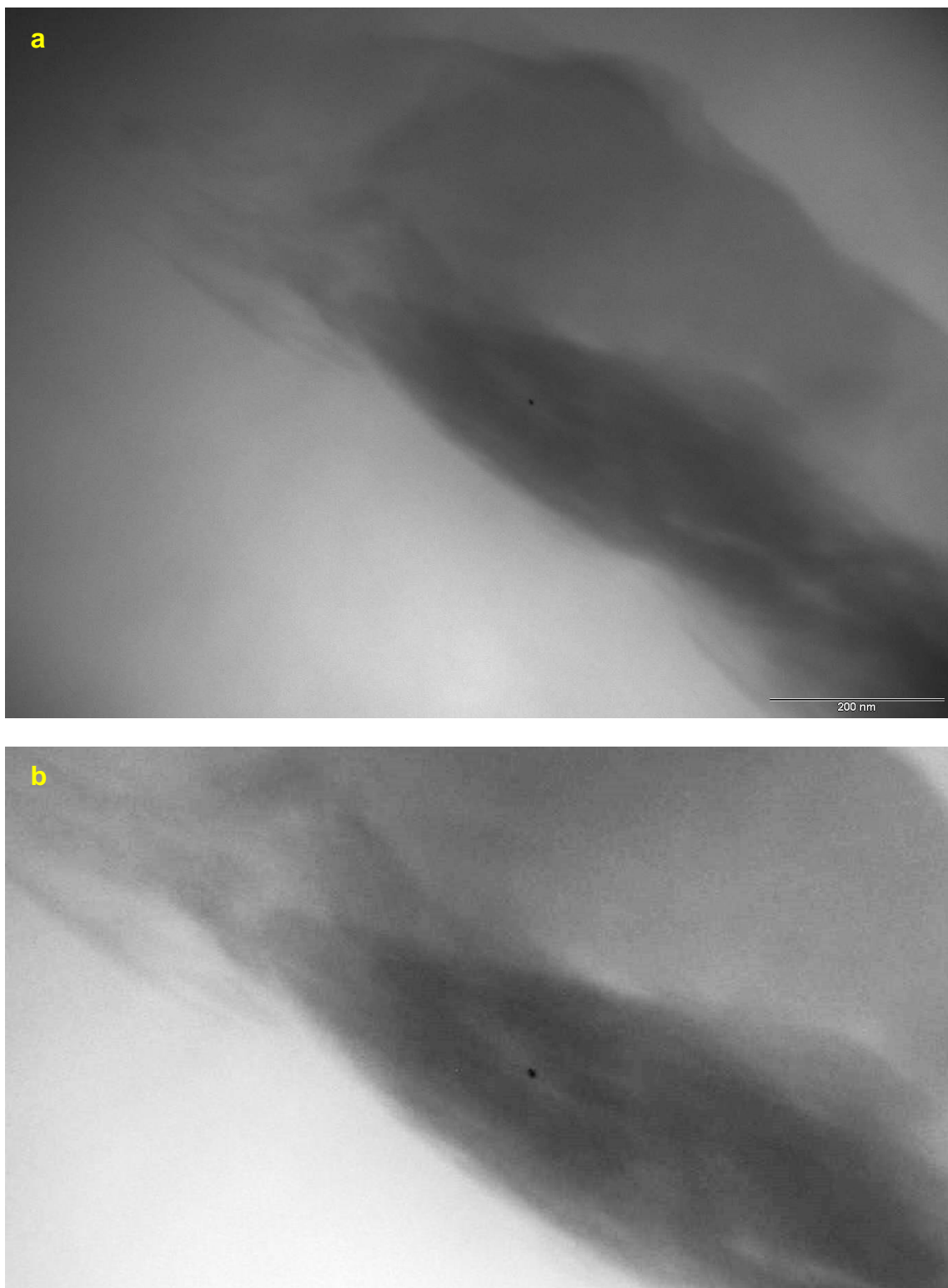


Figura 4.51 Micrografias (TEM) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

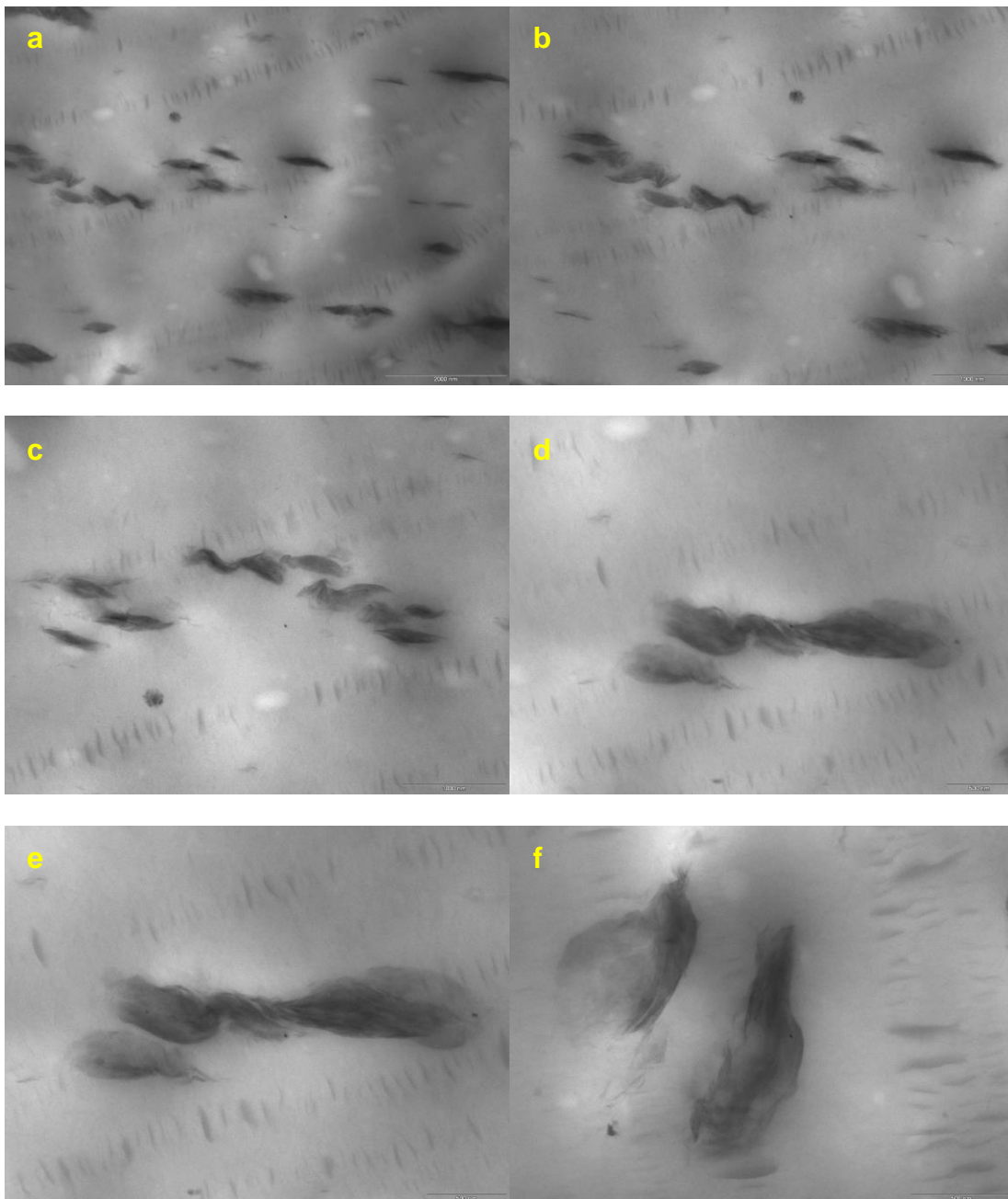


Figura 4.52 Micrografias (TEM) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

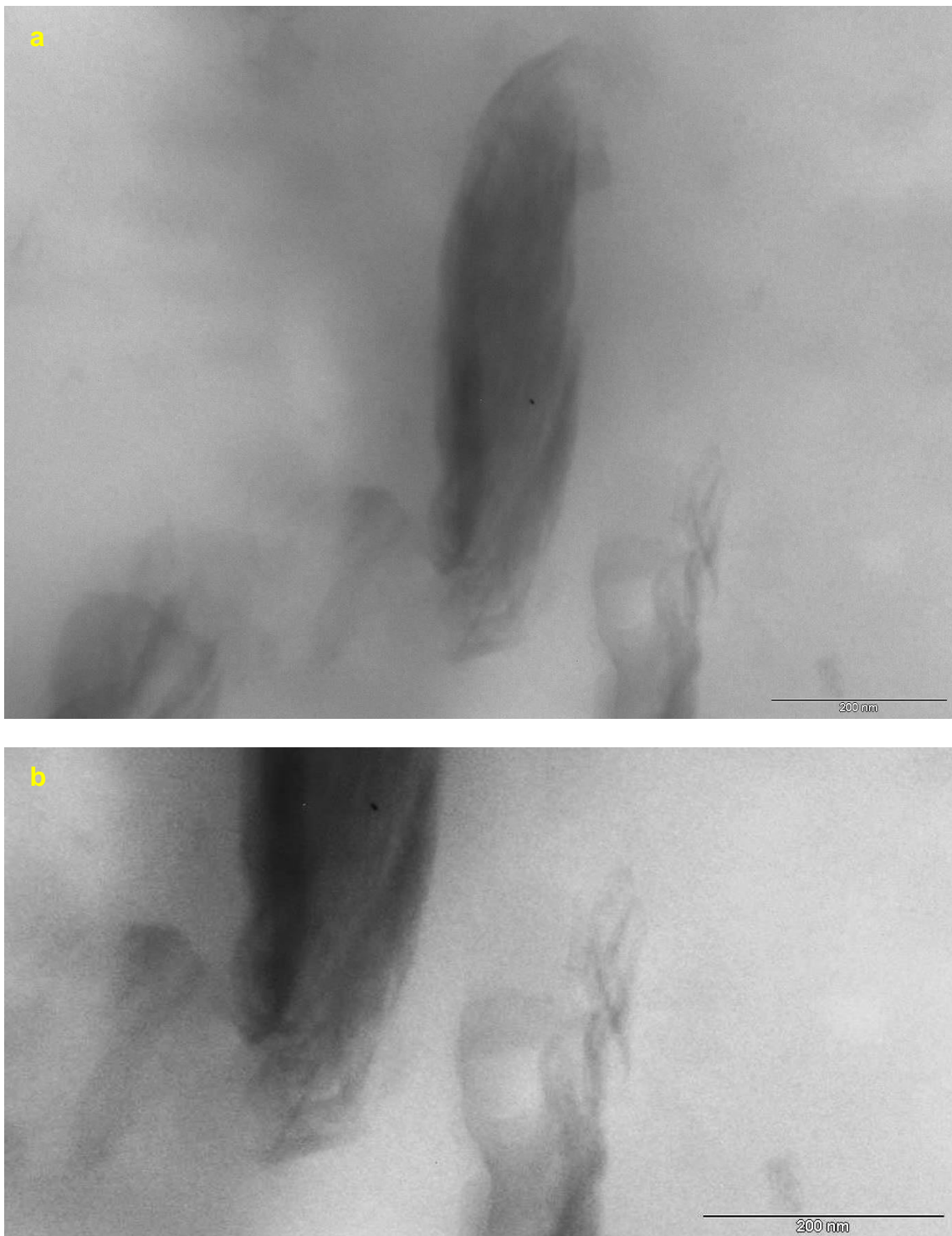


Figura 4.53 Micrografias (TEM) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

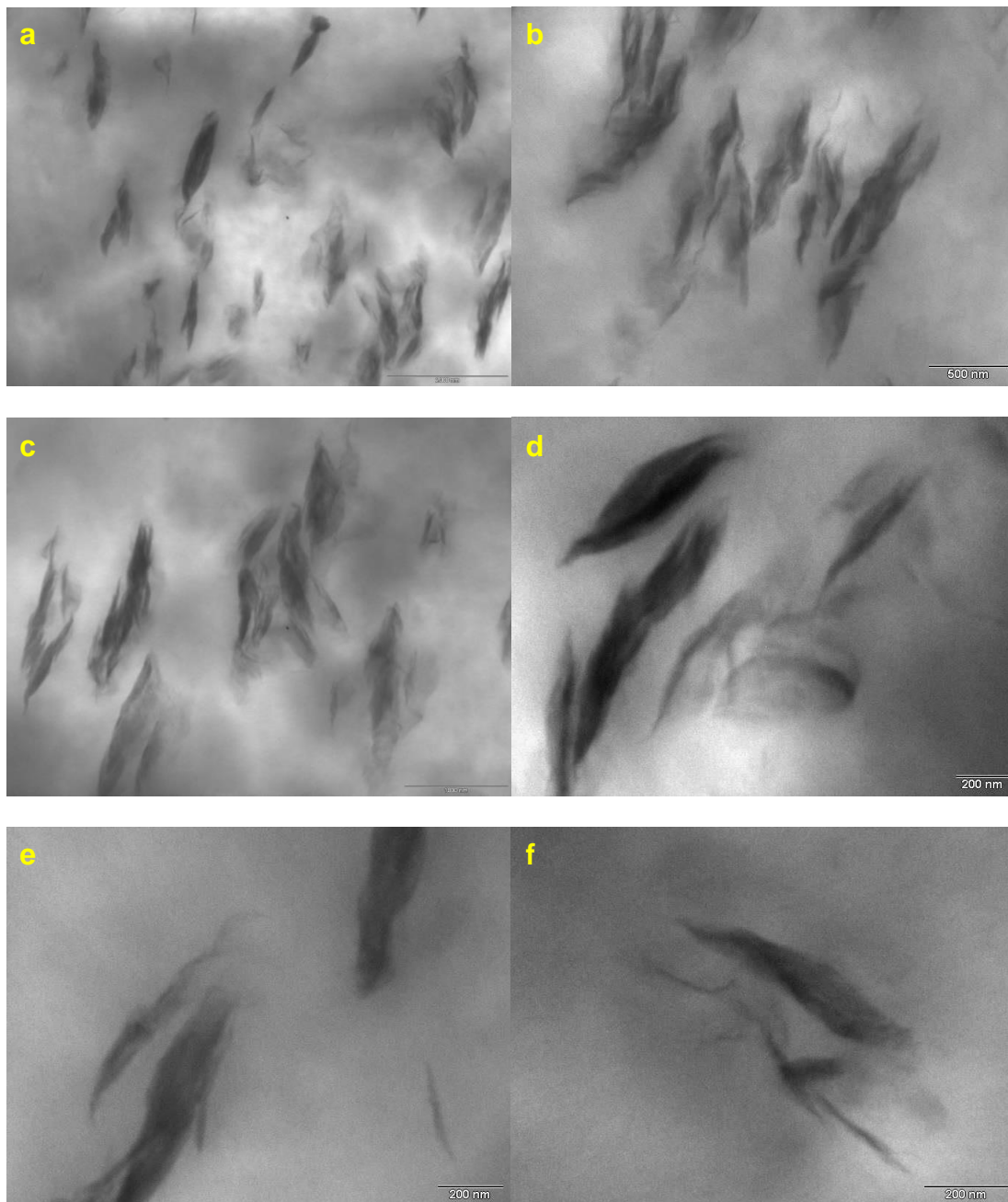


Figura 4.54 Micrografias (TEM) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draís (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm.

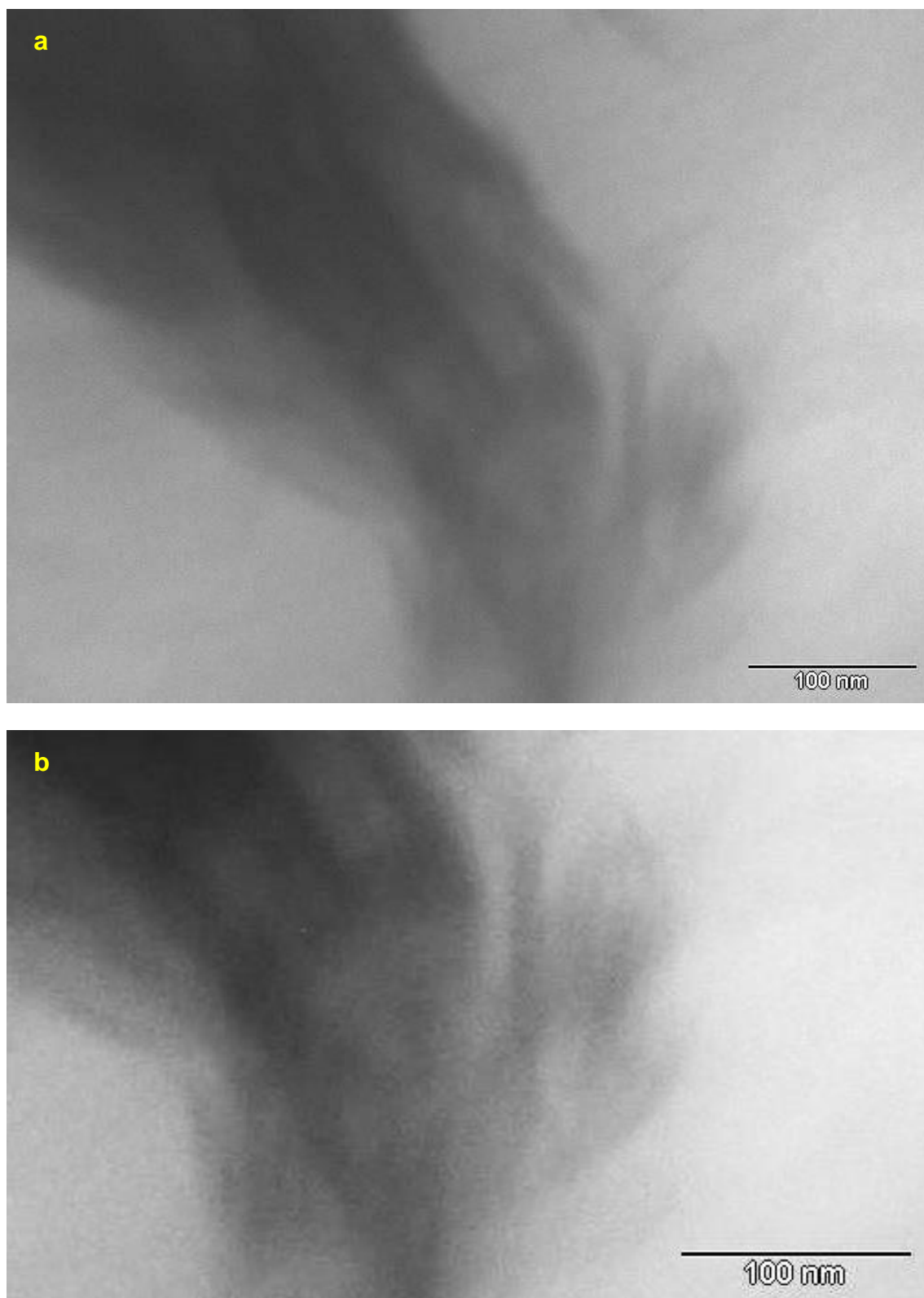


Figura 4.55 Micrografias (TEM) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

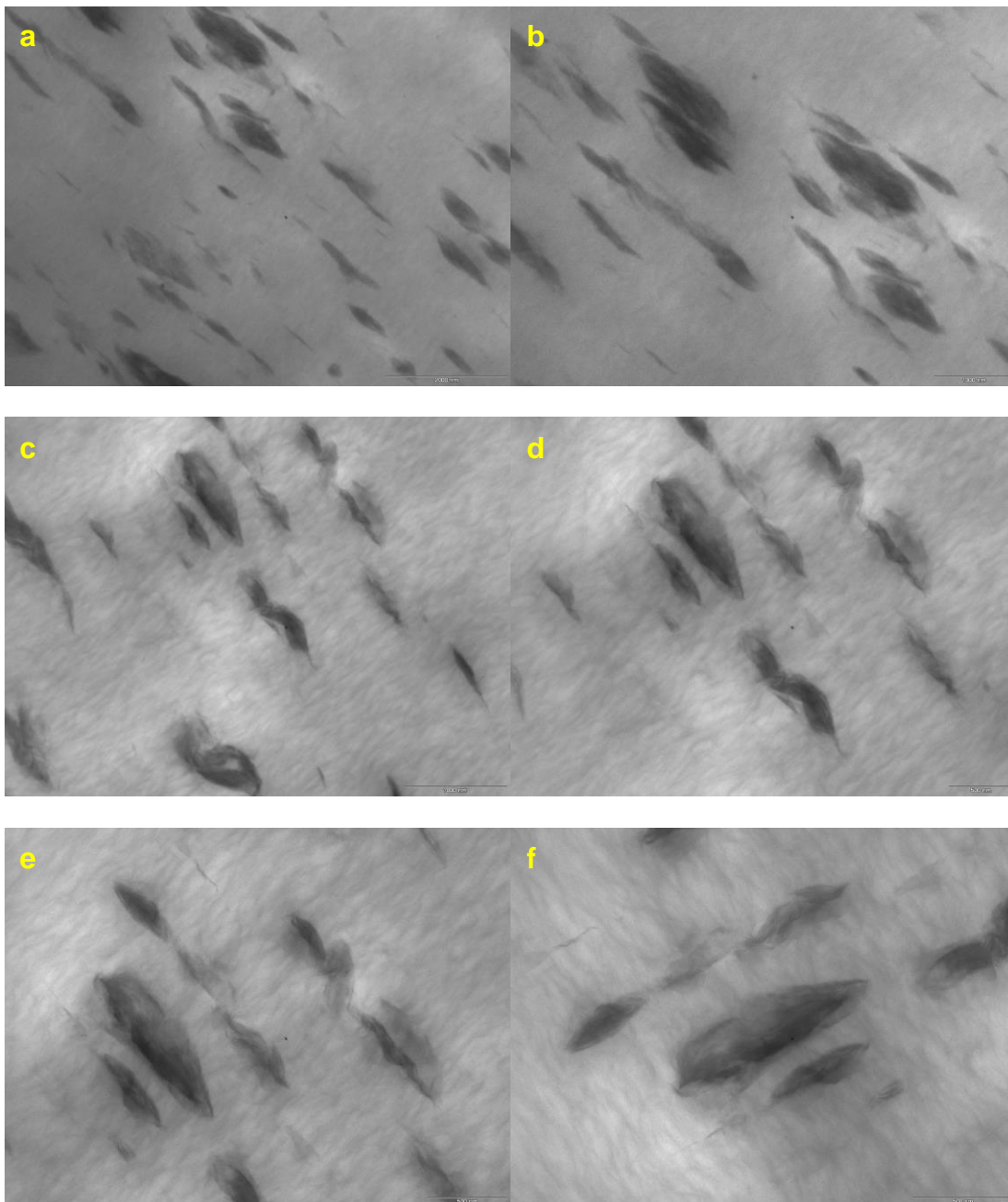


Figura 4.56 Micrografias (TEM) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

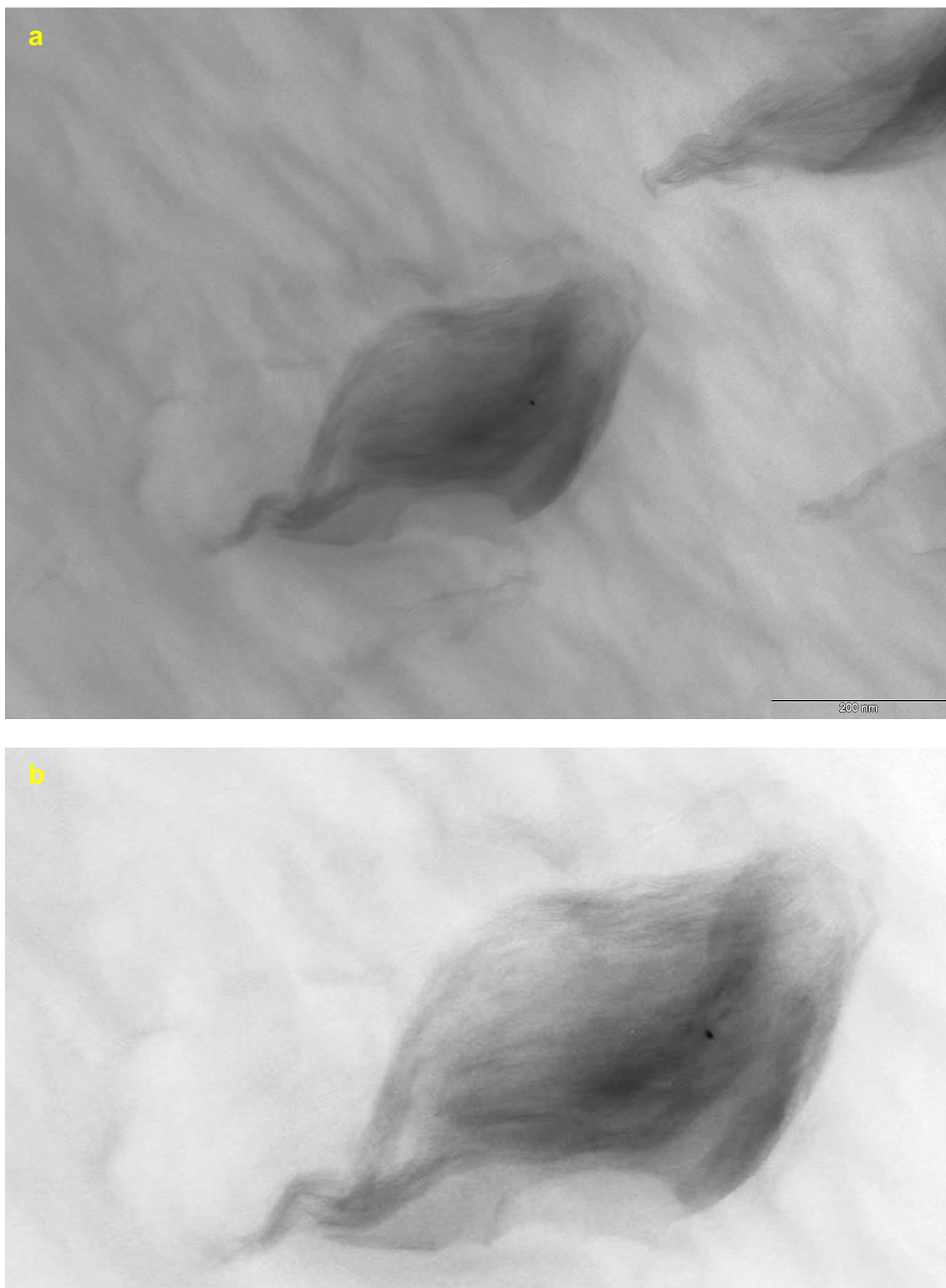


Figura 4.57 Micrografias (TEM) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draï (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

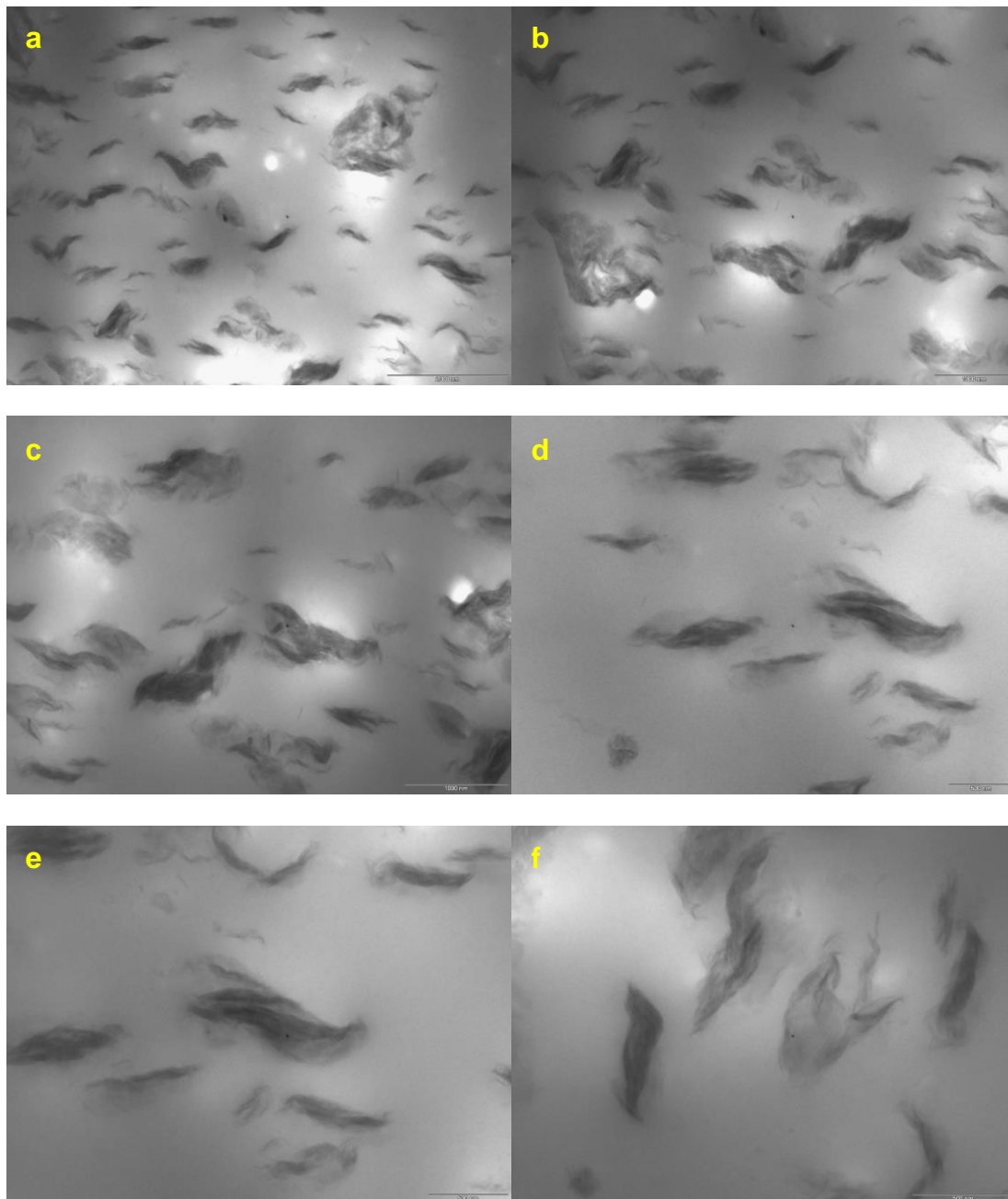


Figura 4.58 Micrografias (TEM) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draiss (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

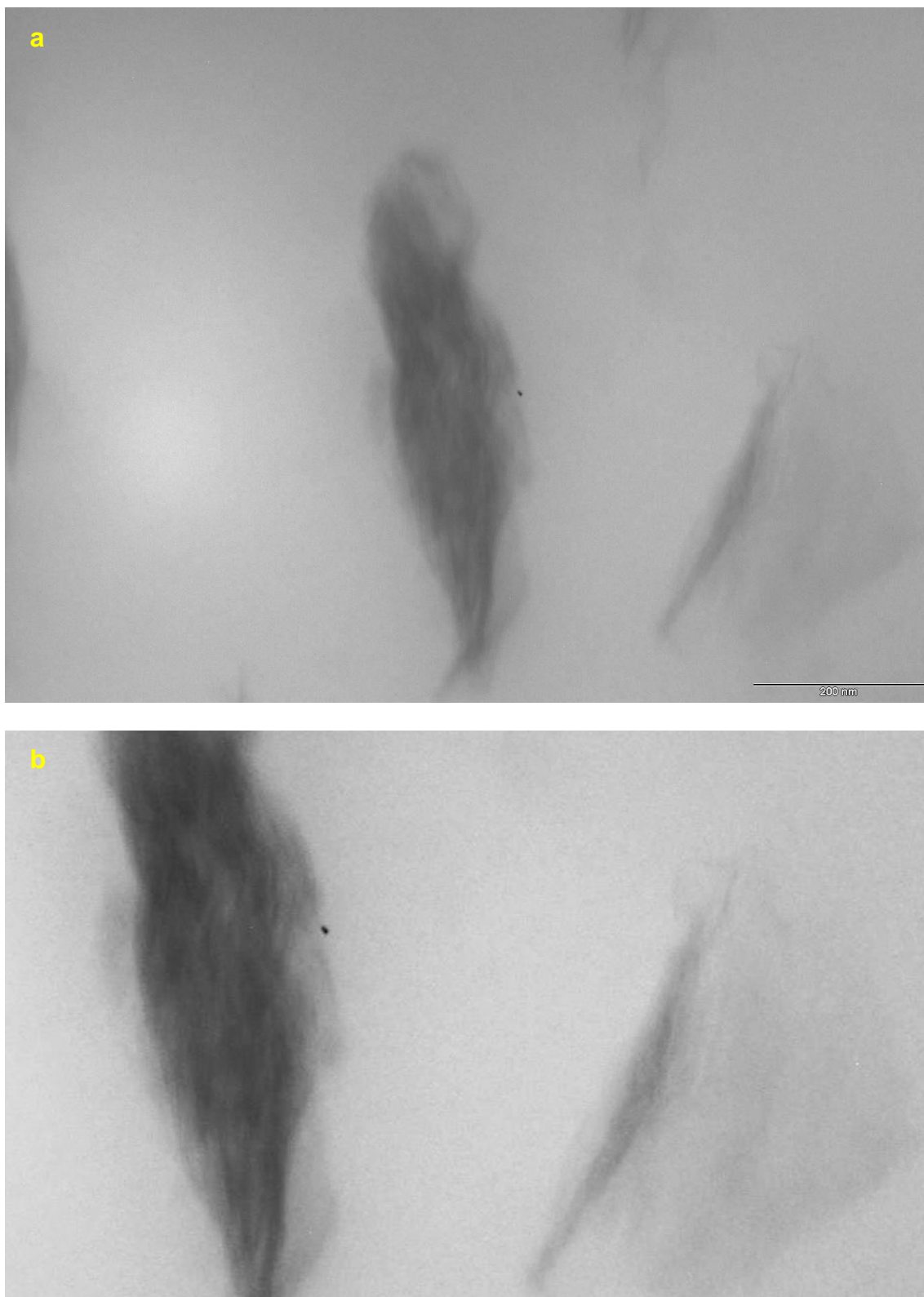


Figura 4.59 Micrografias (TEM) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

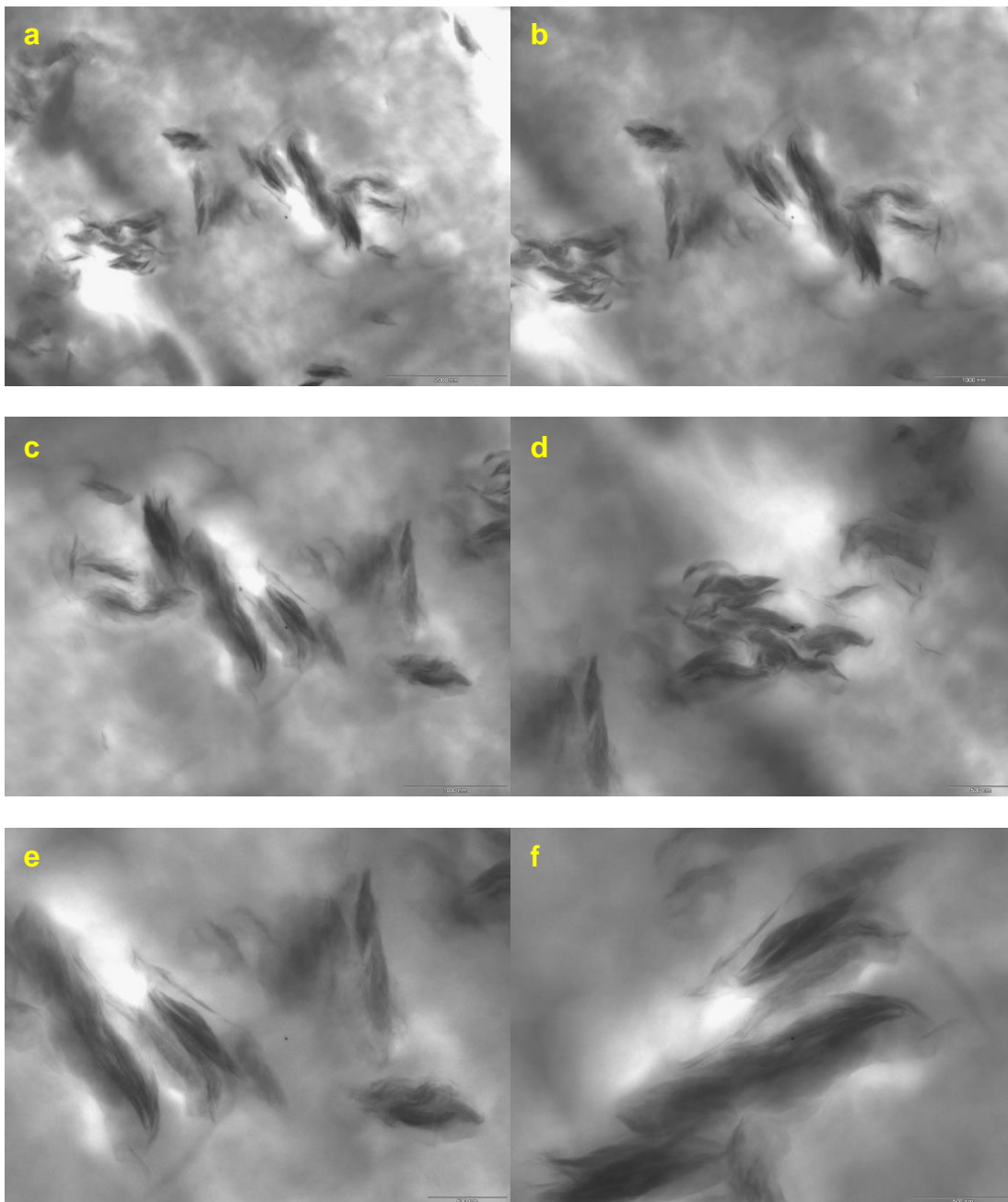


Figura 4.60 Micrografias (TEM) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draï (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

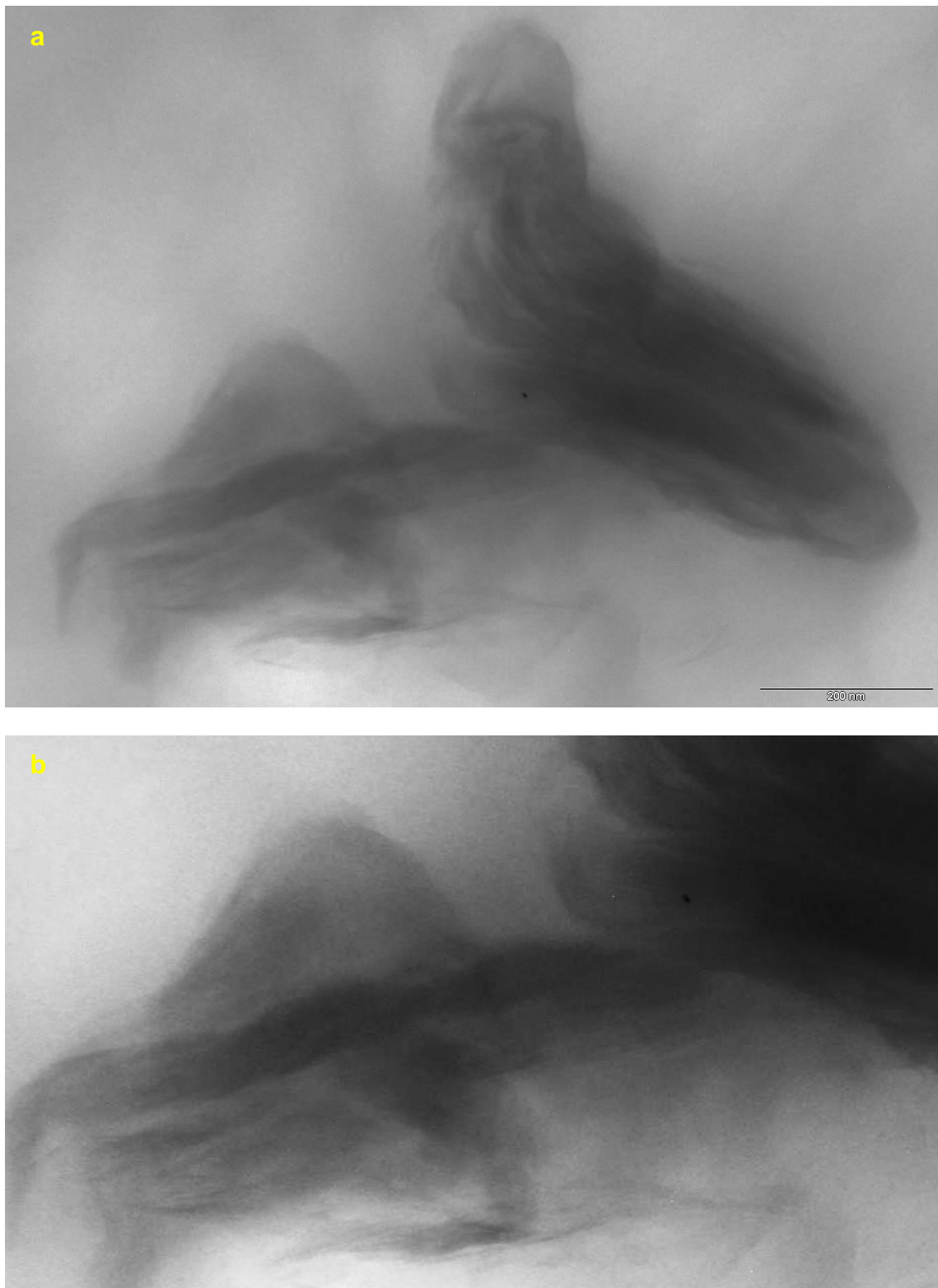


Figura 4.61 Micrografias (TEM) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

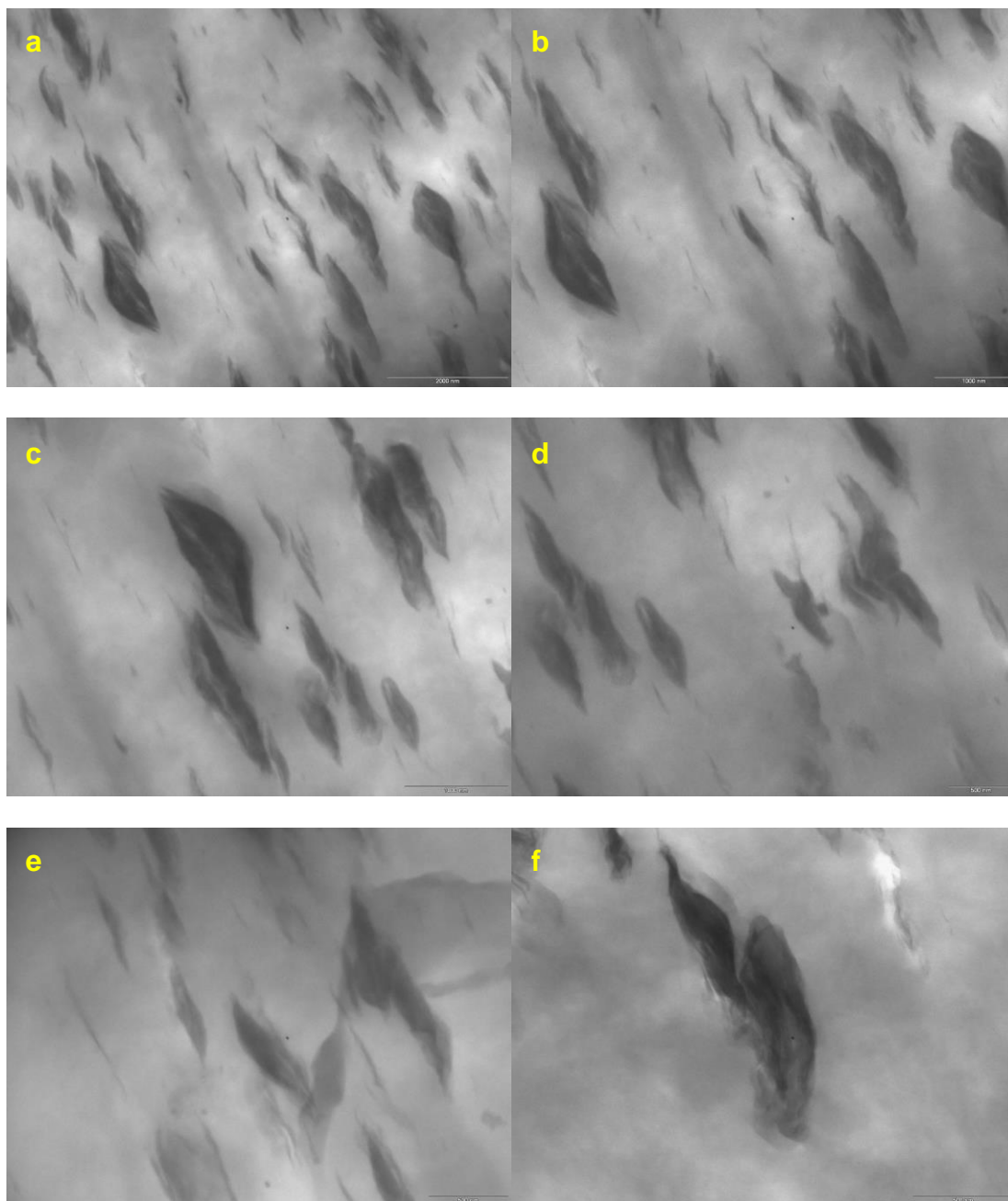


Figura 4.62 Micrografias (TEM) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 100 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

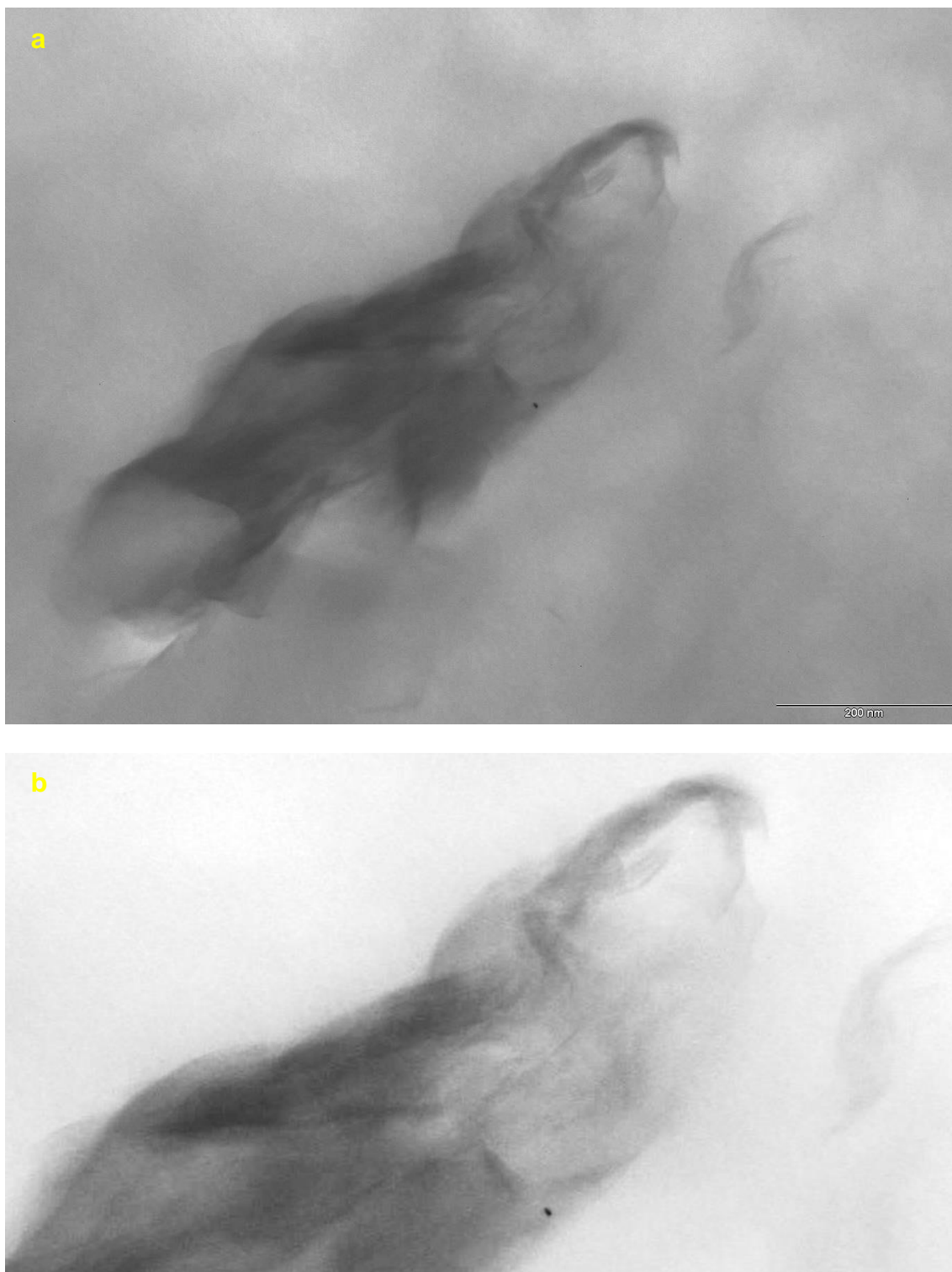


Figura 4.63 Micrografias (TEM) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

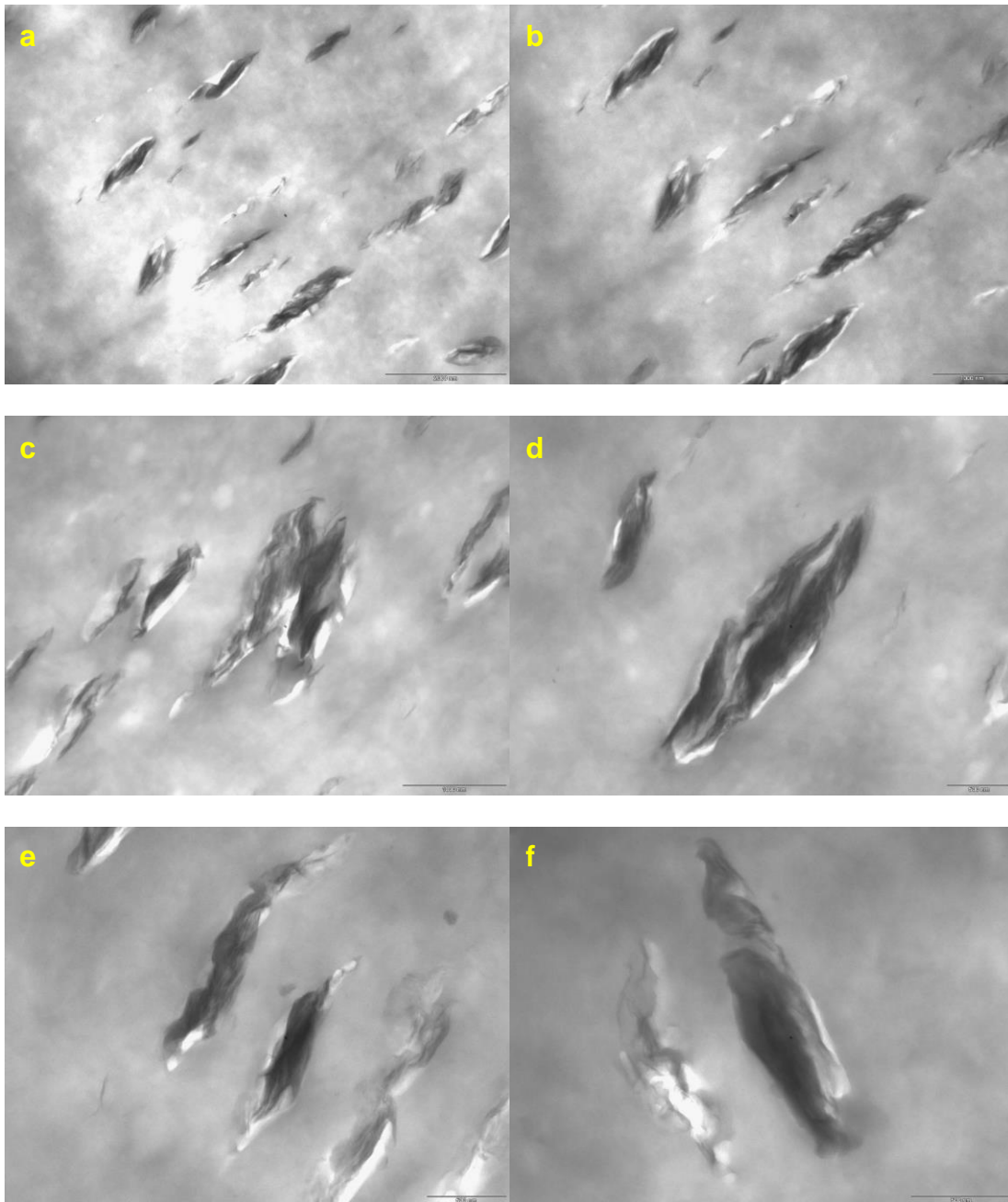


Figura 4.64 Micrografias (TEM) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

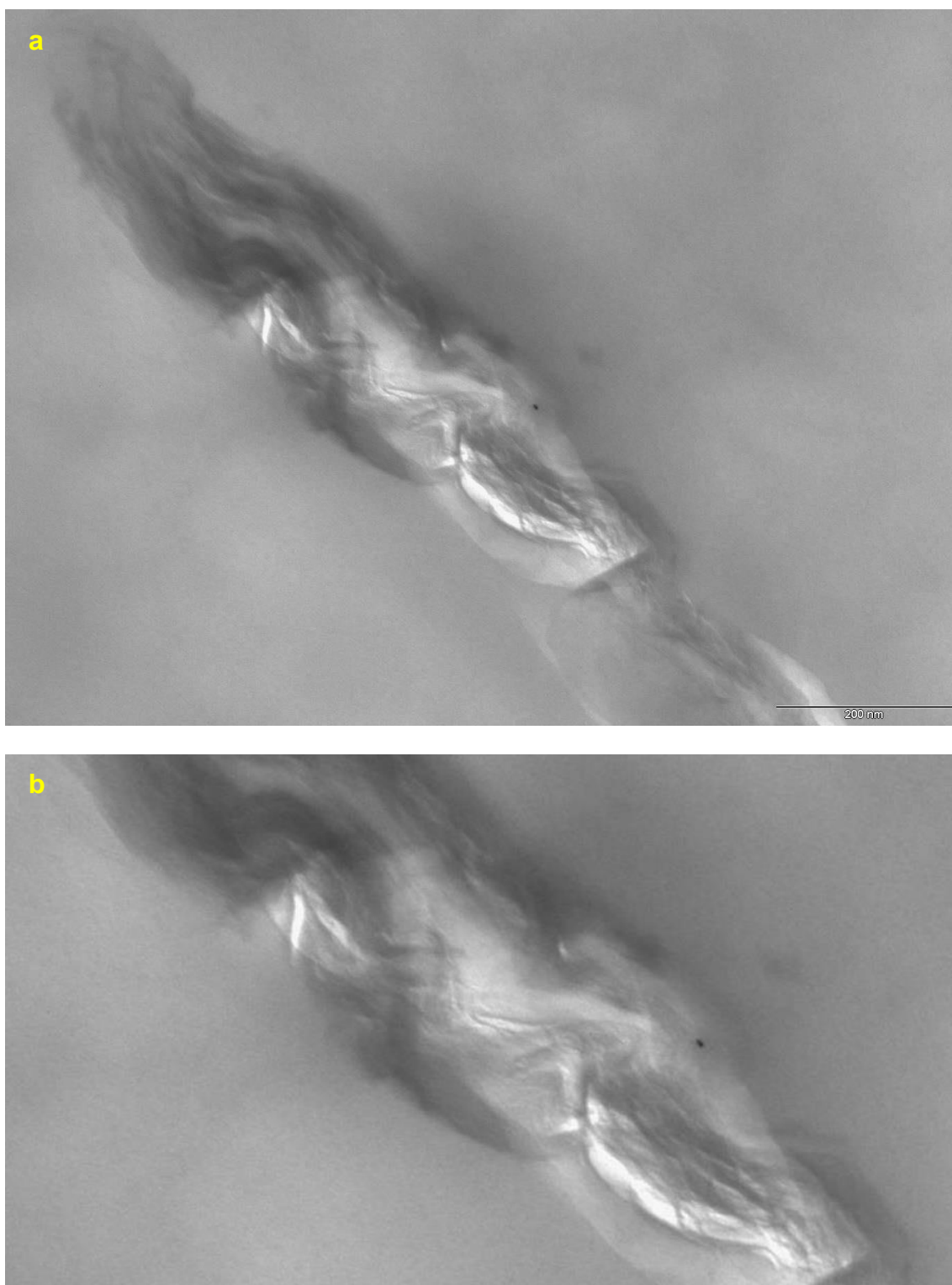


Figura 4.65 Micrografias (TEM) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

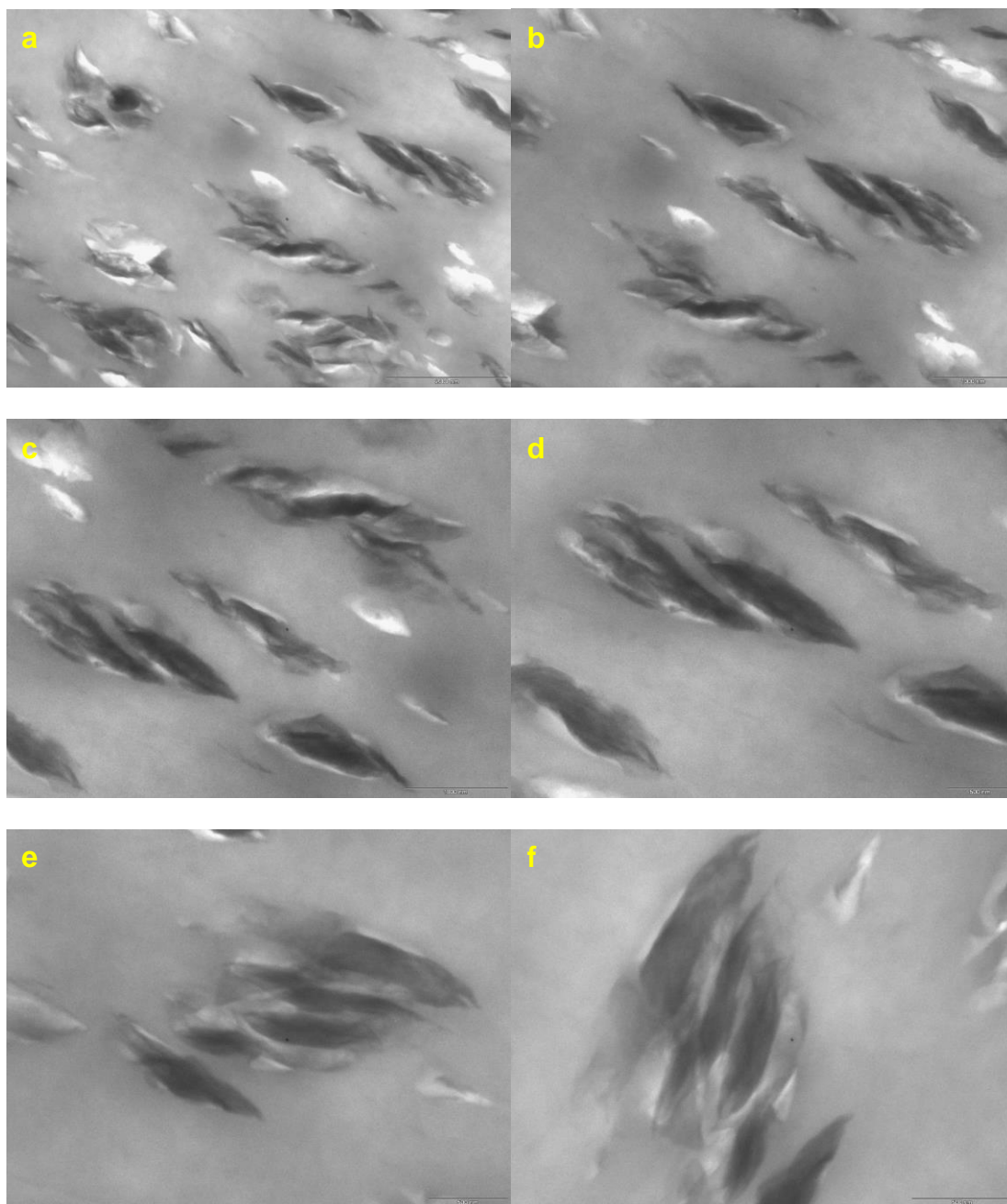


Figura 4.66 Micrografias (TEM) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

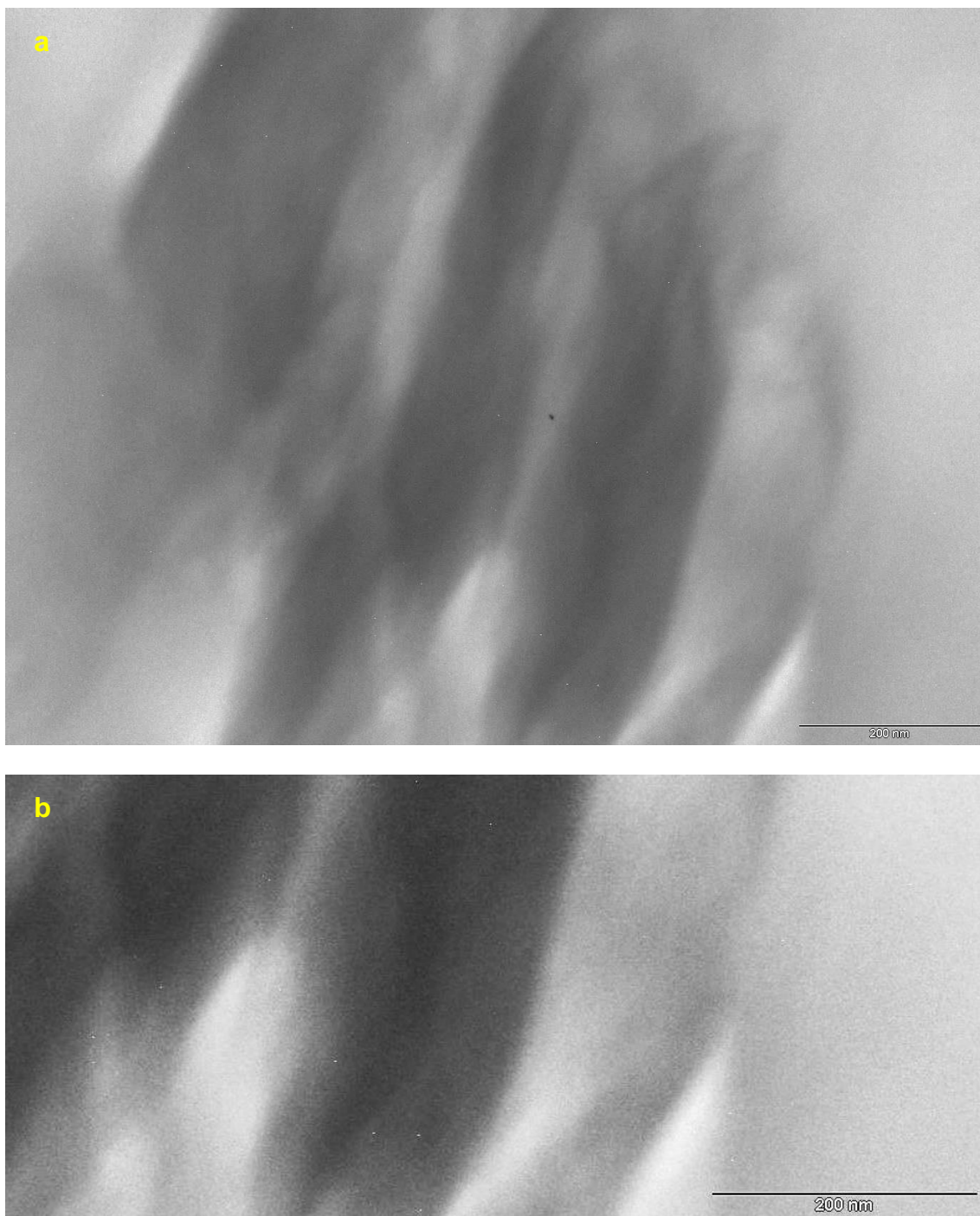


Figura 4.67 Micrografias (TEM) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

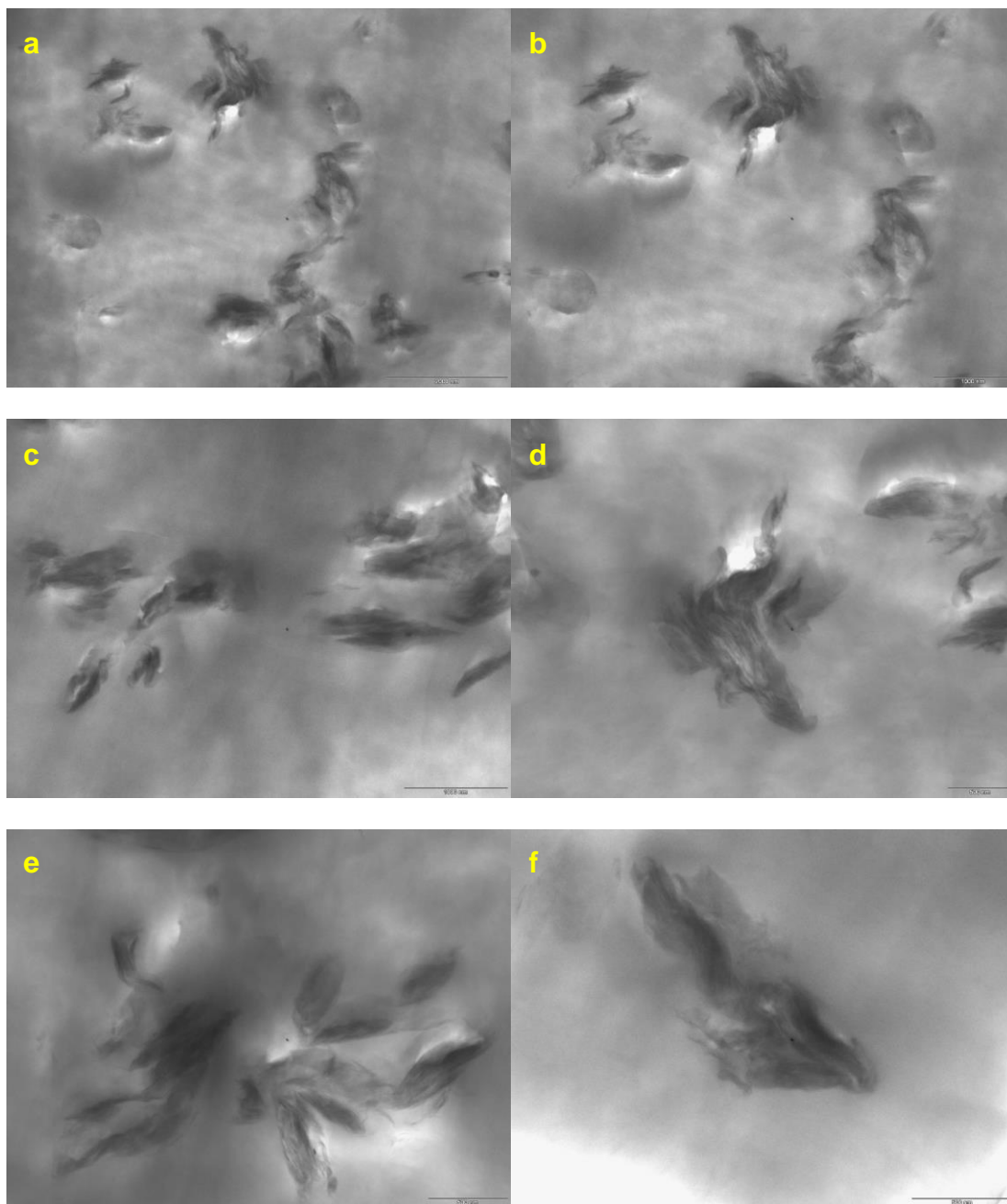


Figura 4.68 Micrografias (TEM) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

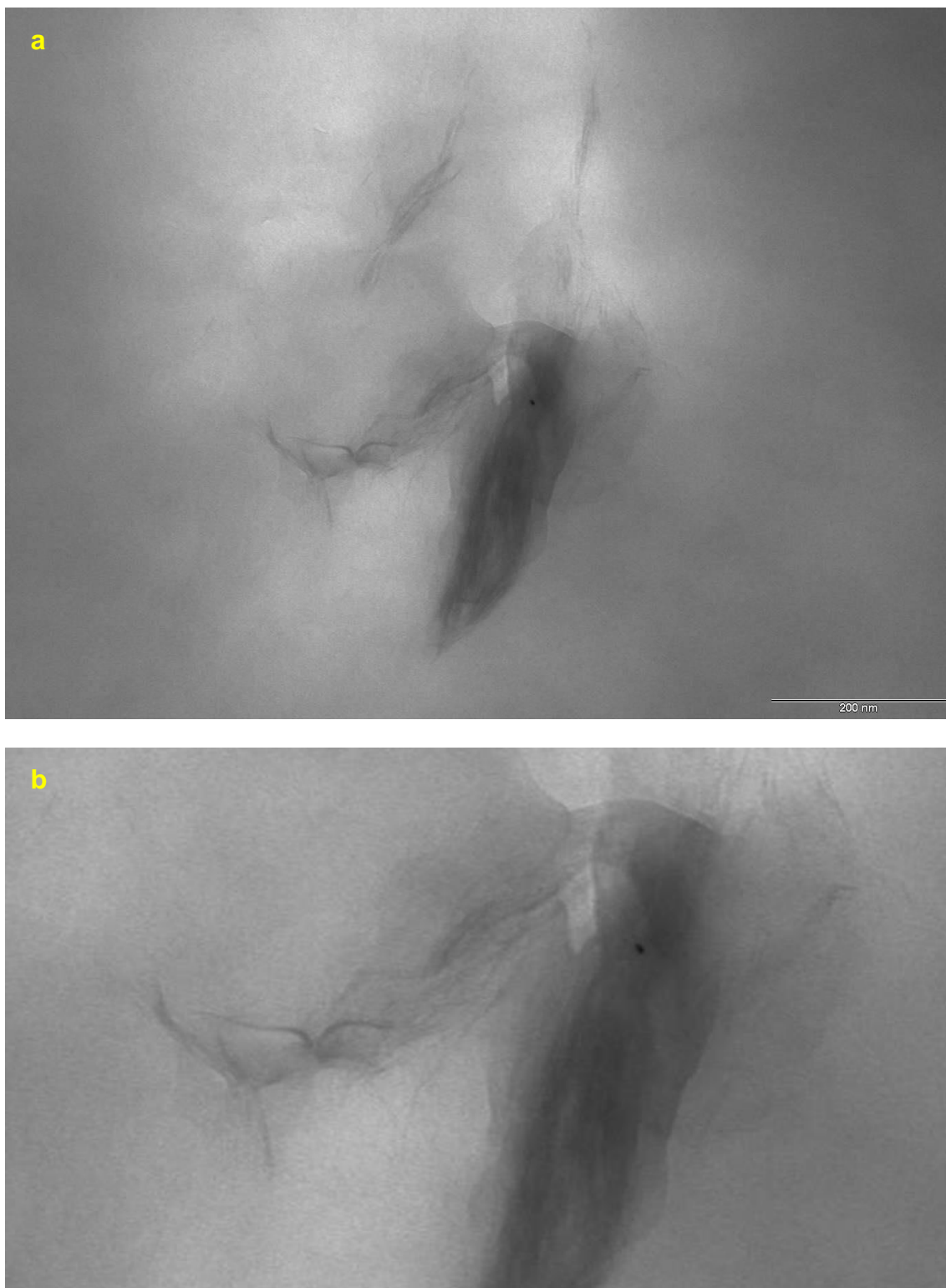


Figura 4.69 Micrografias (TEM) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

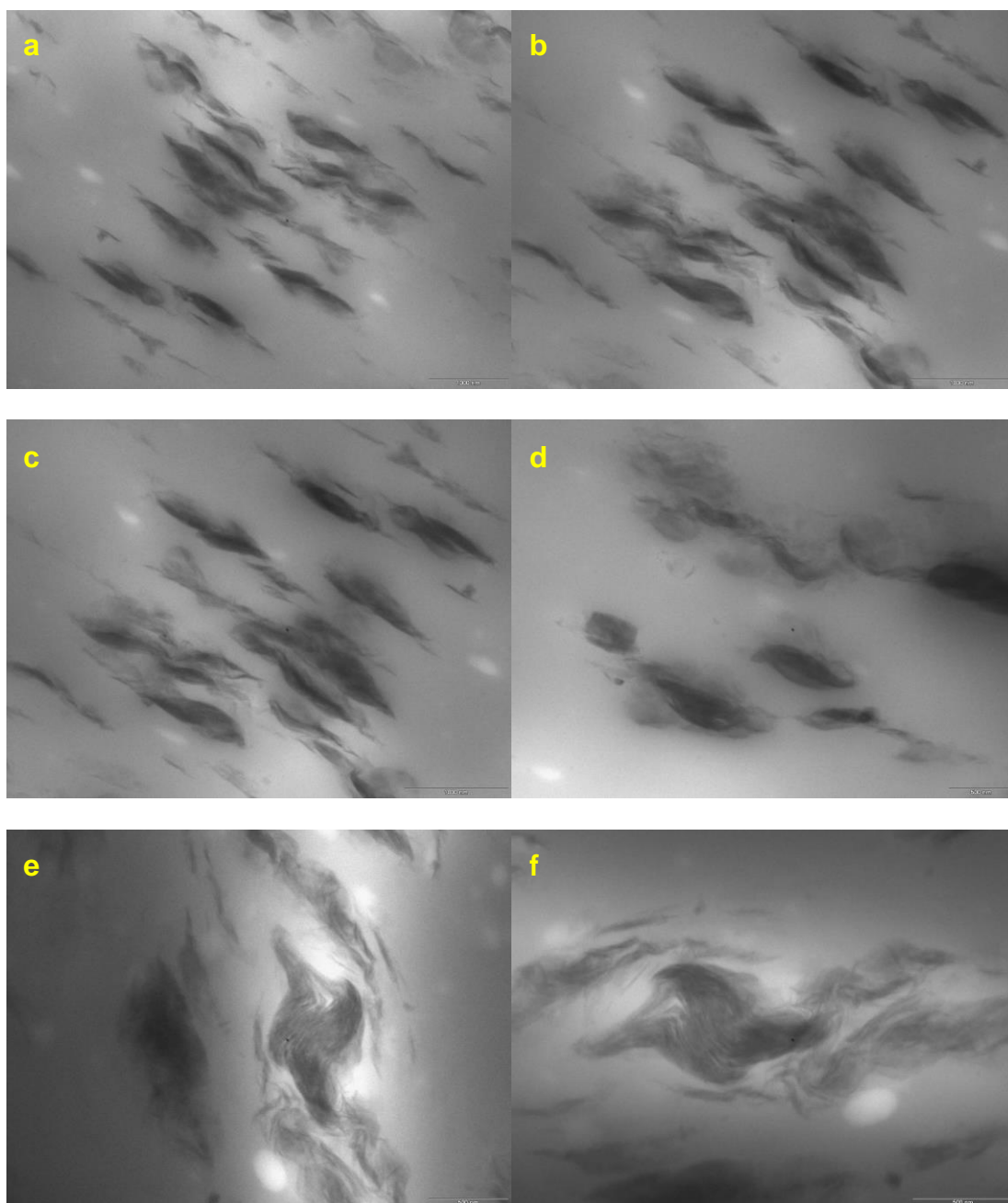


Figura 4.70 Micrografias (TEM) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

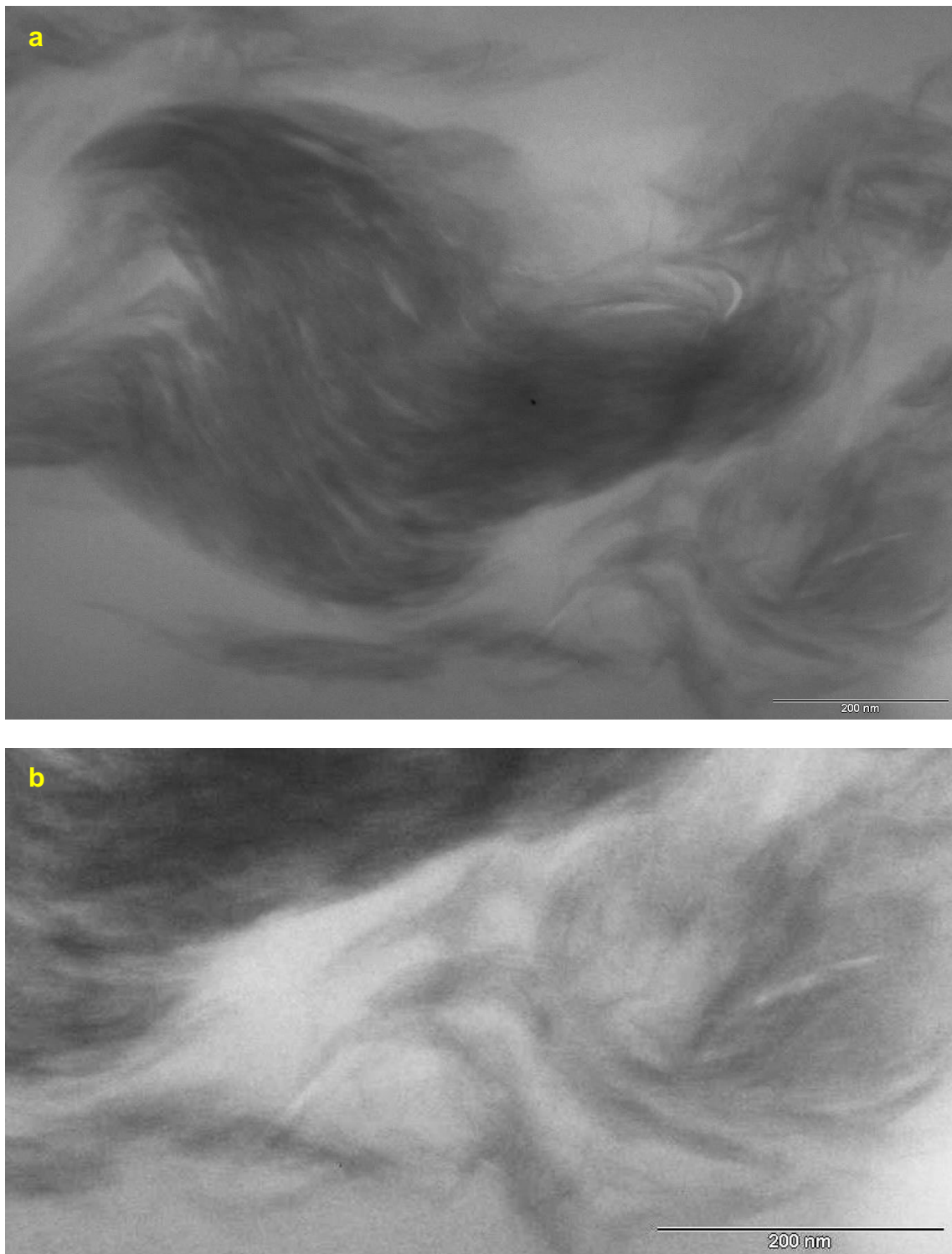


Figura 4.71 Micrografias (TEM) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

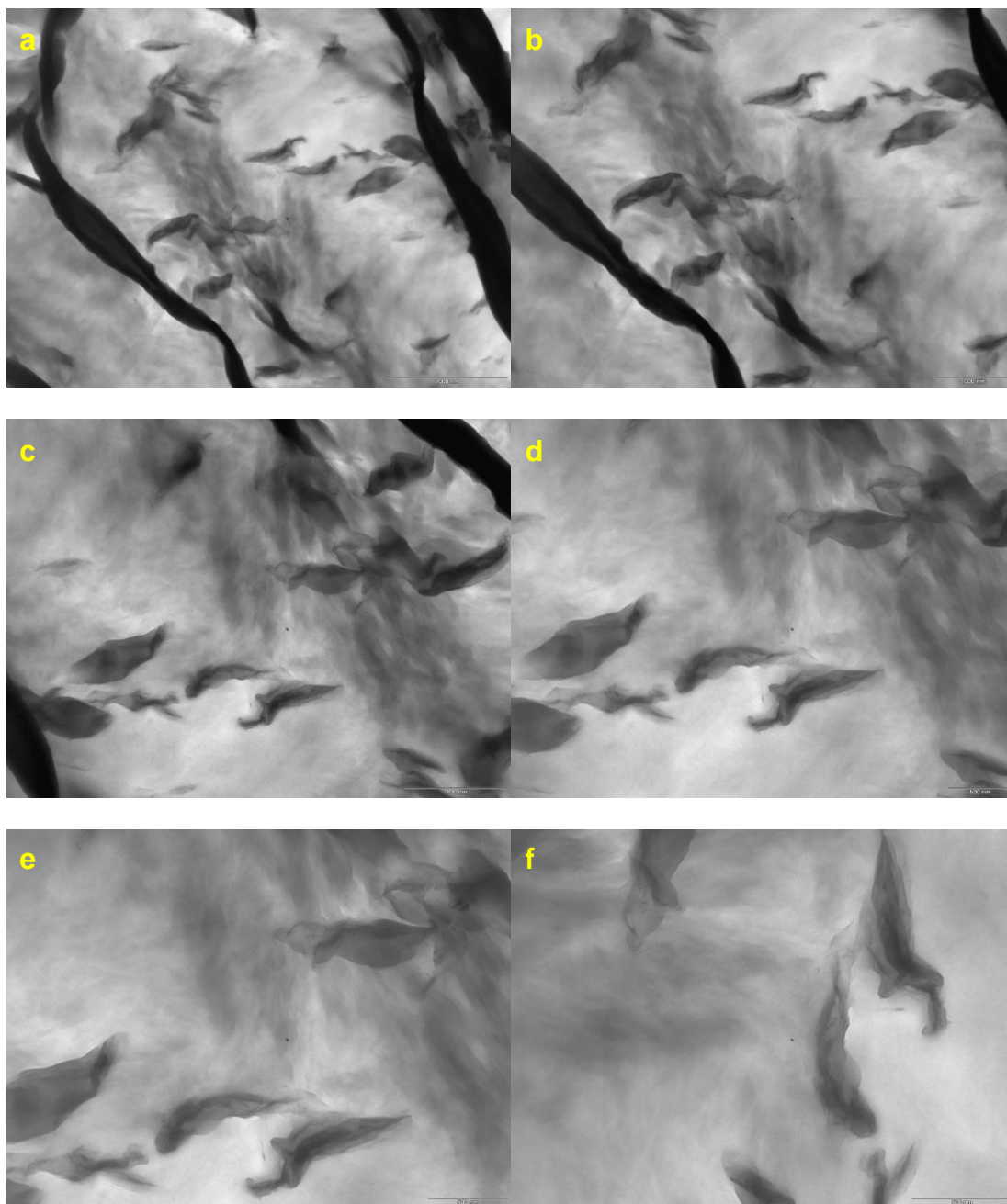


Figura 4.72 Micrografias (TEM) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm.

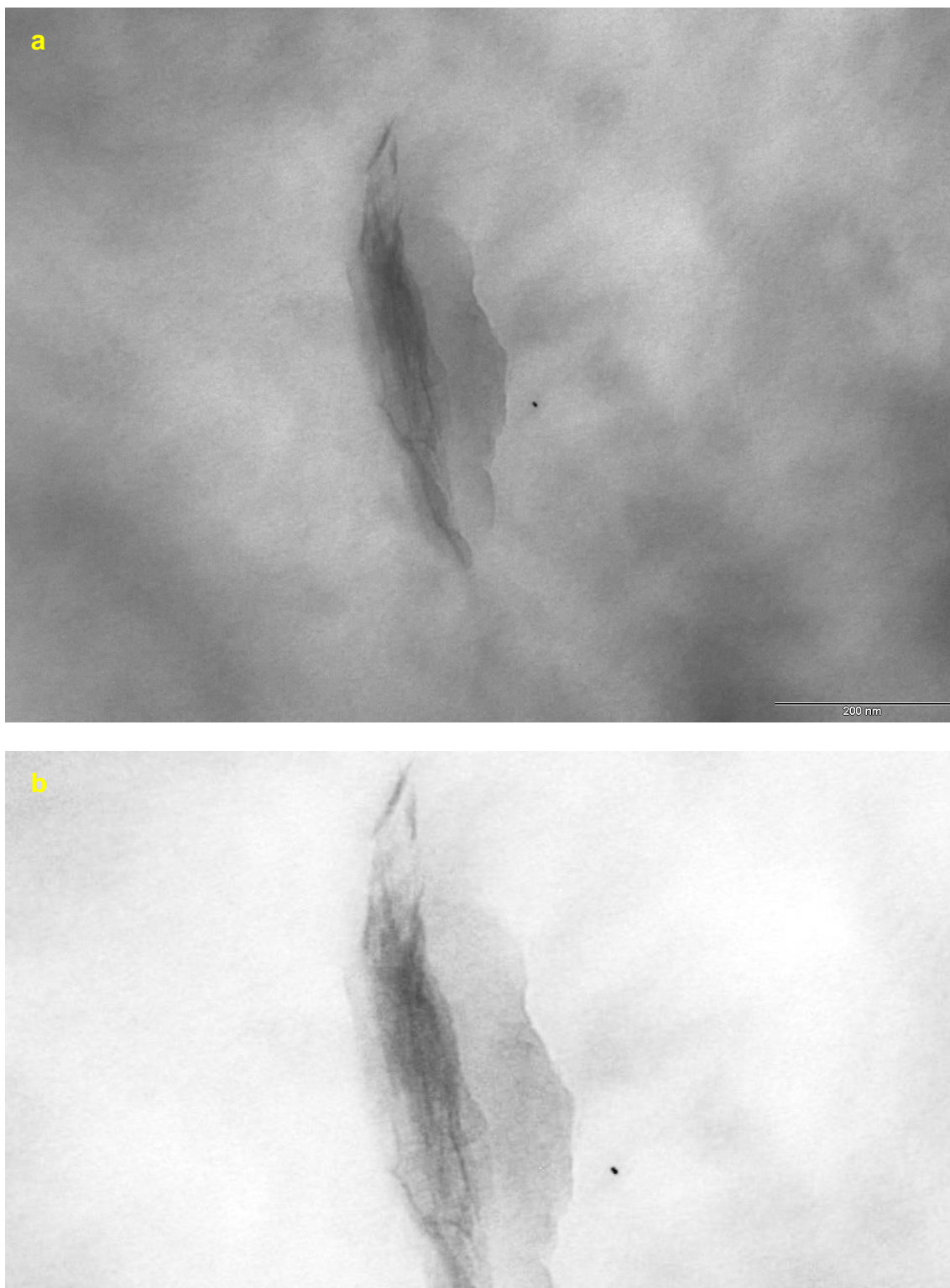


Figura 4.73 Micrografias (TEM) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

Não é possível observar grandes diferenças entre o tamanho das regiões que contém argila nas micrografias, quando se compara as micrografias dos nanocompósitos que utilizaram os pós concentrados de *spray drying* e os pós concentrados de Drais e extrusora. Antes da mistura no estado fundido em extrusora dupla rosca, as dimensões dos pós eram diferentes, sendo que os pós concentrados de *spray drying* possuía partículas menores que 10 μm e os pós concentrados de Drais e extrusora foram moídos e selecionados em peneira de malha 500 μm . Uma possível explicação para esse efeito é a condição inicial de mistura no estado fundido dos pós concentrados de *spray drying* com as matrizes de LLDPE (também moídas e selecionadas em peneira de malha 500 μm). No início do processo de extrusão, após a dosagem da mistura o pó concentrado de EVA/OMMT deve fundir o EVA mais rapidamente do que a matriz nas zonas iniciais de aquecimento, devido a menor temperatura de fusão do EVA, aglomerando as partículas de EVA/OMMT antes da fusão completa das partículas de LLDPE, eliminando a vantagem que o processo de *spray drying* possui de oferecer partículas micrométricas em comparação com os outros processos utilizados.

A caracterização da morfologia por TEM dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3B nos auxiliou na compreensão de duas hipóteses levantadas no item 4.4:

- existem indicativos de que o aumento do MFI da matriz de LLDPE reduz a restrição à dispersão dos pós concentrados de EVA-OMMT, facilitando o processo de intercalação e dispersão da argila na matriz;
- nos nanocompósitos com pó concentrado de EVA/OMMT com 19%VA, as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão, podendo permitir a intercalação mais facilitada das cadeias de LLDPE.

Devido às dificuldades enfrentadas no processo de preparação de amostras de TEM, a amostragem utilizada não foi elevada. Uma maior amostragem de todos os nanocompósitos obtidos seria necessária para se verificar e afirmar as hipóteses acima. Entretanto, os resultados são indicativos qualitativos importantes para a continuidade das etapas posteriores do estudo.

4.17 Etapa 3B – Difração de raios-X dos nanocompósitos

As Figuras 4.74, 4.75, 4.76, 4.77, 4.78 e 4.79 mostram os difratogramas de raios-X (DRX) para todos os filmes, comparando os resultados em função do tipo de matriz de LLDPE utilizada e do processo de obtenção dos pós concentrados. As Tabelas 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam os valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes obtidos após a etapa 3B, para cada uma das figuras apresentadas.

Nota-se que os nanocompósitos obtidos com pó concentrado de *spray drying* apresentaram resultados de espaçamento das lamelas de argila próximos aos resultados obtidos com os pós concentrados de Drais e extrusora, mas em geral com distâncias menores o que pode evidenciar uma dificuldade na intercalação pela matriz para esses nanocompósitos. Por outro lado, quando se analisa os nanocompósitos obtidos com a matriz de LLDPE com MFI de 29, percebe-se que o nanocompósito de *spray drying* apresenta um desempenho melhor que os outros processos, quando se utiliza o EVA com 19%VA (Figura 4,79 e Tabela 4.25). O valor de espaçamento basal para esse nanocompósito foi de d_{001} igual a 3,82 nm para o primeiro pico de difração.

O uso de clorofórmio como solvente dos EVA's pode ter efeito negativo na aplicação com a argila modificada, podendo ter retirado o modificador orgânico e afetado os resultados dos nanocompósitos de *spray drying*, principalmente para as composições que utilizaram 8,5%VA, pois as condições de temperatura e preparação foram mais severas em comparação com as composições que utilizaram 19%VA.

Embora tenham sido observadas diferentes situações, pode-se afirmar que foi possível obter um resultado promissor para o nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* de EVA/3,5%OMMT com 19%VA, em comparação com os outros nanocompósitos. Também pode-se afirmar que os resultados obtidos com o processamento via Drais foram bastante interessantes, podendo ser pesquisados com mais profundidade em futuros trabalhos.

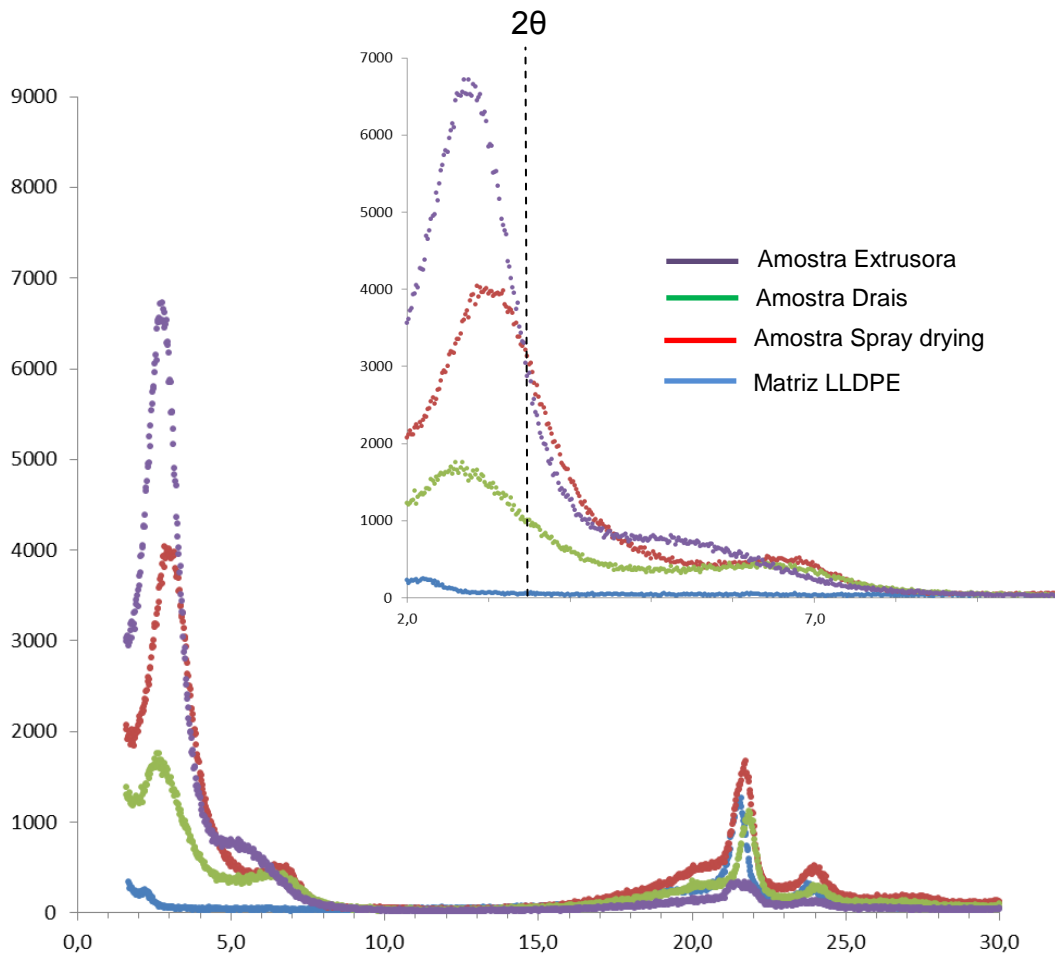


Figura 4.74 Difratogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 0,7) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.20 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.74.

Amostra	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 8,5%VA EVA/OMMT	3,04	2,91
Drais – 8,5%VA EVA/OMMT	2,70	3,28
Extrusora – 8,5%VA EVA/OMMT	2,76	3,21

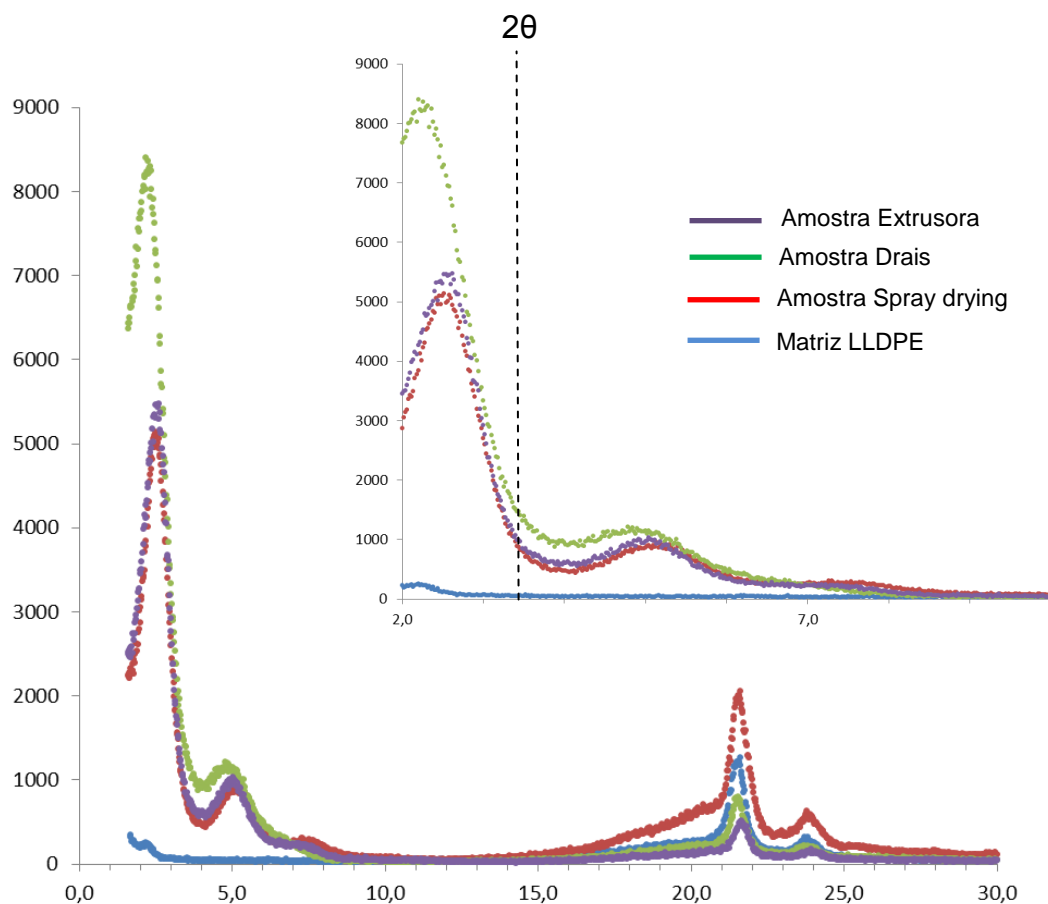


Figura 4.75 Difratoogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 0,7) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.21 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.75.

Amostra	2 θ (°C)	d ₀₀₁ (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 19%VA EVA/OMMT	2,54	3,49
Drais – 19%VA EVA/OMMT	2,30	3,85
Extrusora – 19%VA EVA/OMMT	2,58	3,43

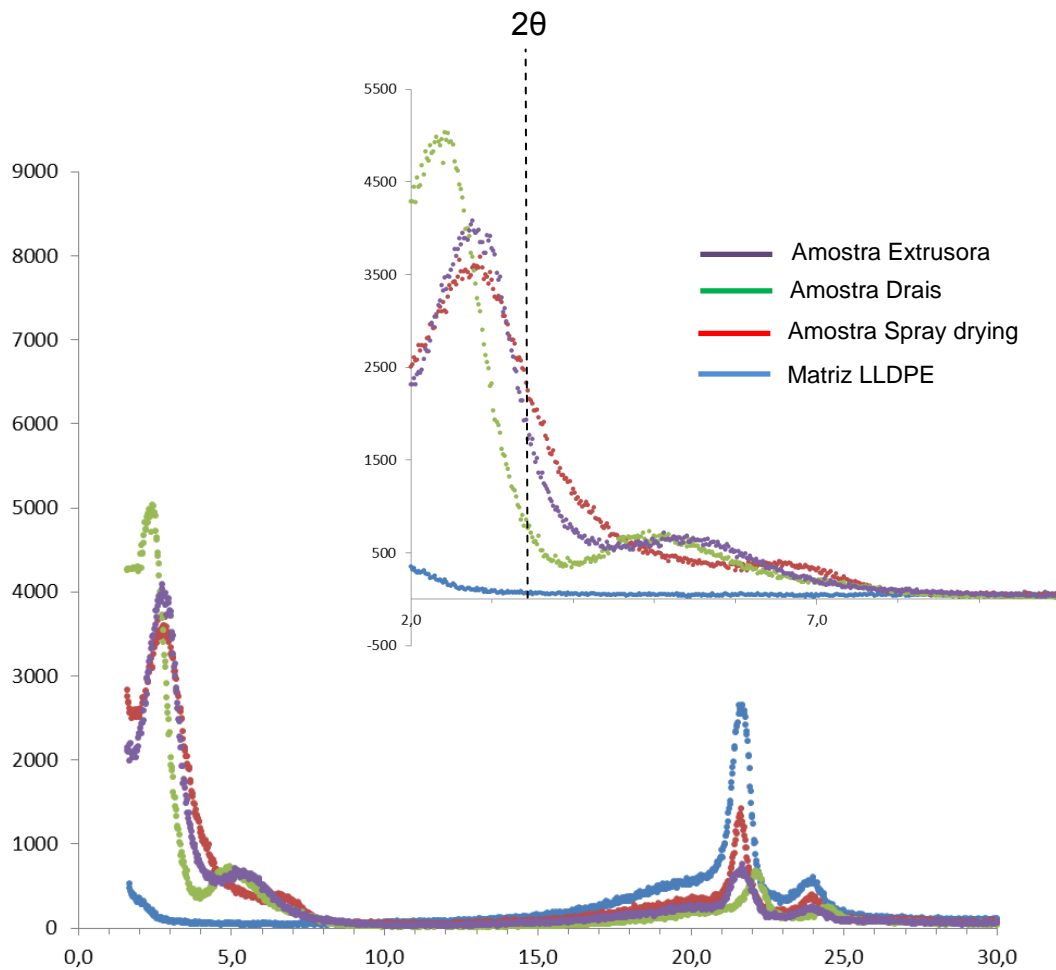


Figura 4.76 Difractogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 1,5) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.22 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.76.

Amostra	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 8,5%VA EVA/OMMT	2,78	3,19
Drais – 8,5%VA EVA/OMMT	2,44	3,63
Extrusora – 8,5%VA EVA/OMMT	2,84	3,12

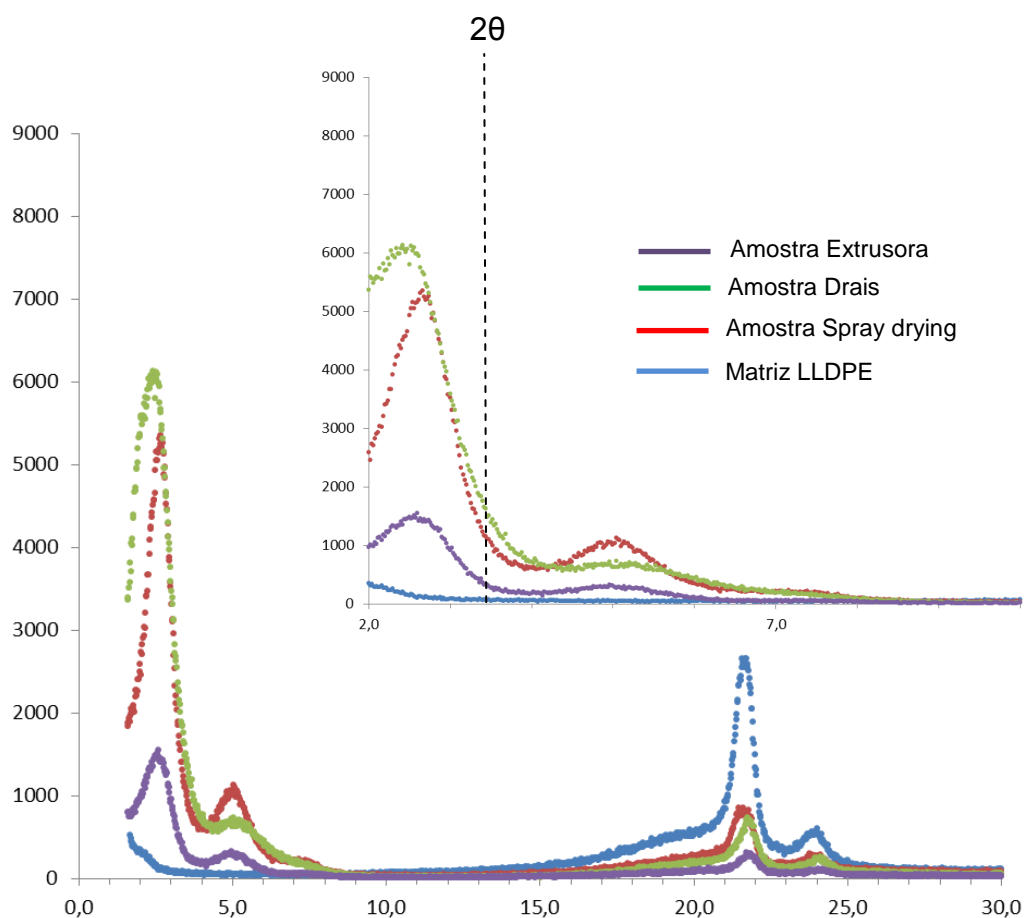


Figura 4.77 Difractogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 1,5) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.23 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.77.

Amostra	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 19%VA EVA/OMMT	2,72	3,26
Drais – 19%VA EVA/OMMT	2,48	3,57
Extrusora – 19%VA EVA/OMMT	2,68	3,31

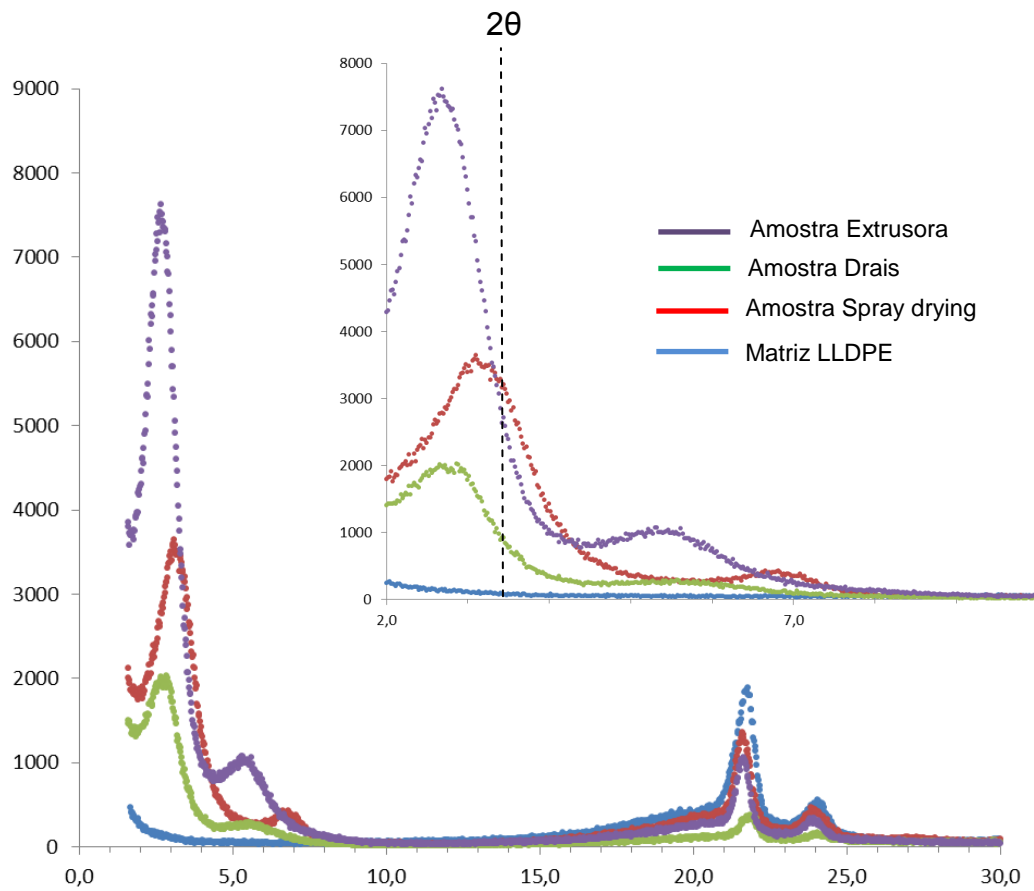


Figura 4.78 Difractogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 8,5%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.24 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.78.

Amostra	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 8,5%VA EVA/OMMT	3,14	2,82
Drais – 8,5%VA EVA/OMMT	2,86	3,10
Extrusora – 8,5%VA EVA/OMMT	2,74	3,23

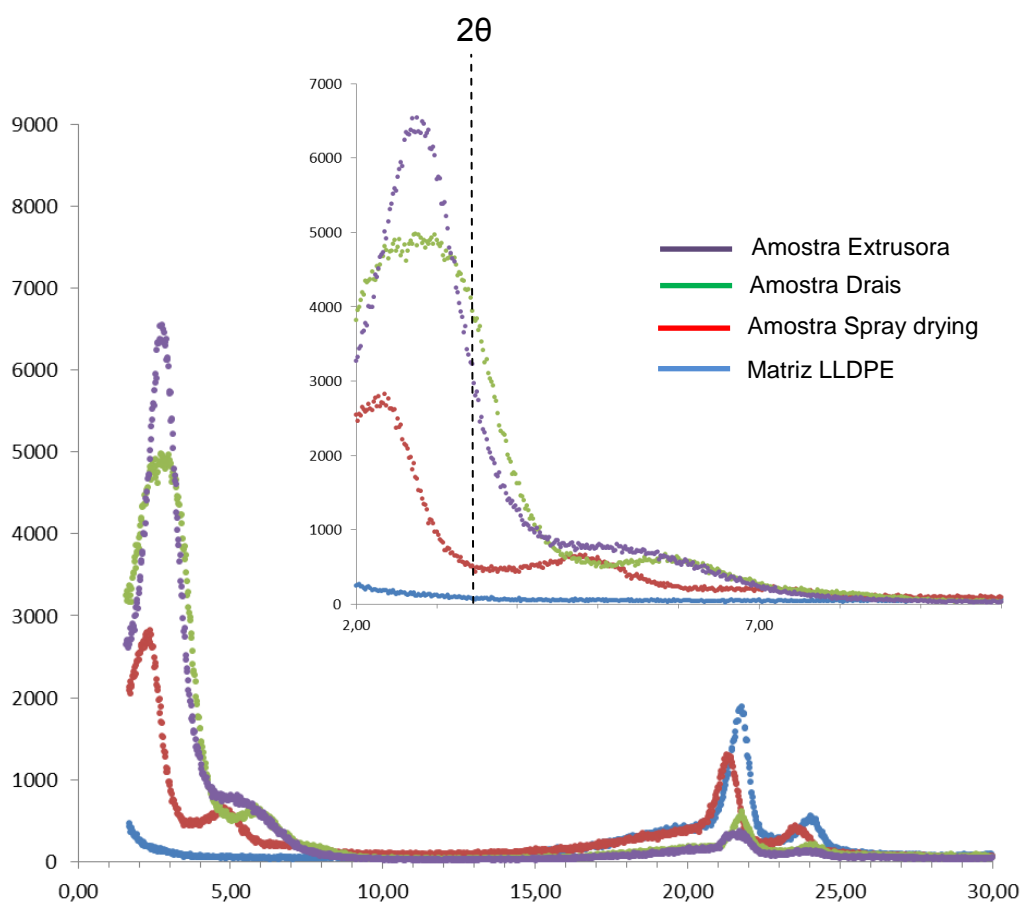


Figura 4.79 Difratoogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz (azul) de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos com pó concentrado de 19%VA no EVA/3,5%OMMT, variando o tipo de processo de obtenção pó concentrado: spray drying (vermelho), Drais (verde) e extrusora (roxo).

Tabela 4.25 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.79.

Amostra	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 19%VA EVA/OMMT	2,32	3,82
Drais – 19%VA EVA/OMMT	2,78	3,19
Extrusora – 19%VA EVA/OMMT	2,82	3,14

4.18 Etapa 3B – Propriedades de transporte de gases dos nanocompósitos

As Tabelas 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam os valores dos coeficientes de permeabilidade a oxigênio (P_{O_2}) para todos os filmes obtidos após a etapa 3B.

Tabela 4.26 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de *spray drying* após a etapa 3B.

Informações sobre as amostras					P_{O_2} (Barrer)	Desvio (\pm)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	2,17	0,12
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	1,87	0,11
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	1,79	0,14
4	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	1,92	0,23
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,21	0,10
5	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	2,09	0,06
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,54	0,03
6	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	SD	8,5%	1,90	0,09
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	1,98	0,03
7	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	2,11	0,17
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	2,06	0,11
8	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	1,75	0,05
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	2,13	0,22
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD	19%	1,51	0,09
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	1,86	0,01
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	4,74	0,82
P	EVA- 2,1	-	-	19%	10,18	1,75

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo SD = *spray drying*.

Tabela 4.27 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de Draís após a etapa 3B.

Informações sobre as amostras					P_{O_2} (Barrer)	Desvio (\pm)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	2,17	0,12
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	1,87	0,11
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	1,79	0,14
10	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	1,87	0,11
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,21	0,10
11	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	2,15	0,21
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,54	0,03
12	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	DS	8,5%	1,68	0,11
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	1,98	0,03
13	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	1,68	0,02
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	2,06	0,11
14	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	2,12	0,03
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	2,13	0,22
15	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	DS	19%	1,57	0,02
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	1,86	0,01
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	4,74	0,82
P	EVA- 2,1	-	-	19%	10,18	1,75

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo DS = Draís.

Tabela 4.28 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de extrusora após a etapa 3B.

Informações sobre as amostras					P_{O_2} (Barrer)	Desvio (\pm)
	Matriz - MFI	% argila	P*	%VA		
1	LLDPE LF0720- 0,7	-	-	-	2,17	0,12
2	LLDPE DOW- 1,5	-	-	-	1,87	0,11
3	LLDPE IC32- 29	-	-	-	1,79	0,14
16	LLDPE 0,7/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	1,82	0,12
M	LLDPE 0,7/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,21	0,10
17	LLDPE 1,5/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	1,91	0,08
K	LLDPE 1,5/EVA 2,0	-	-	8,5%	2,54	0,03
18	LLDPE 29/EVA 2,0	3,5%	EX	8,5%	1,69	0,04
J	LLDPE 29/EVA 2,0	-	-	8,5%	1,98	0,03
19	LLDPE 0,7/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	1,90	0,10
N	LLDPE 0,7/EVA 2,1	-	-	19%	2,06	0,11
20	LLDPE 1,5/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	1,93	0,08
L	LLDPE 1,5/EVA 2,1	-	-	19%	2,13	0,22
21	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	EX	19%	1,68	0,10
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	19%	1,86	0,01
O	EVA- 2,0	-	-	8,5%	4,74	0,82
P	EVA- 2,1	-	-	19%	10,18	1,75

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado na obtenção do pó concentrado, sendo EX = extrusora.

Os resultados foram obtidos realizando ensaios em duplicata. Somente os ensaios dos EVA's puros foram feitos em quantidade maior de amostras (4) devido a maior diferença entre os valores obtidos. A Figura 4.80 mostra uma análise do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados.

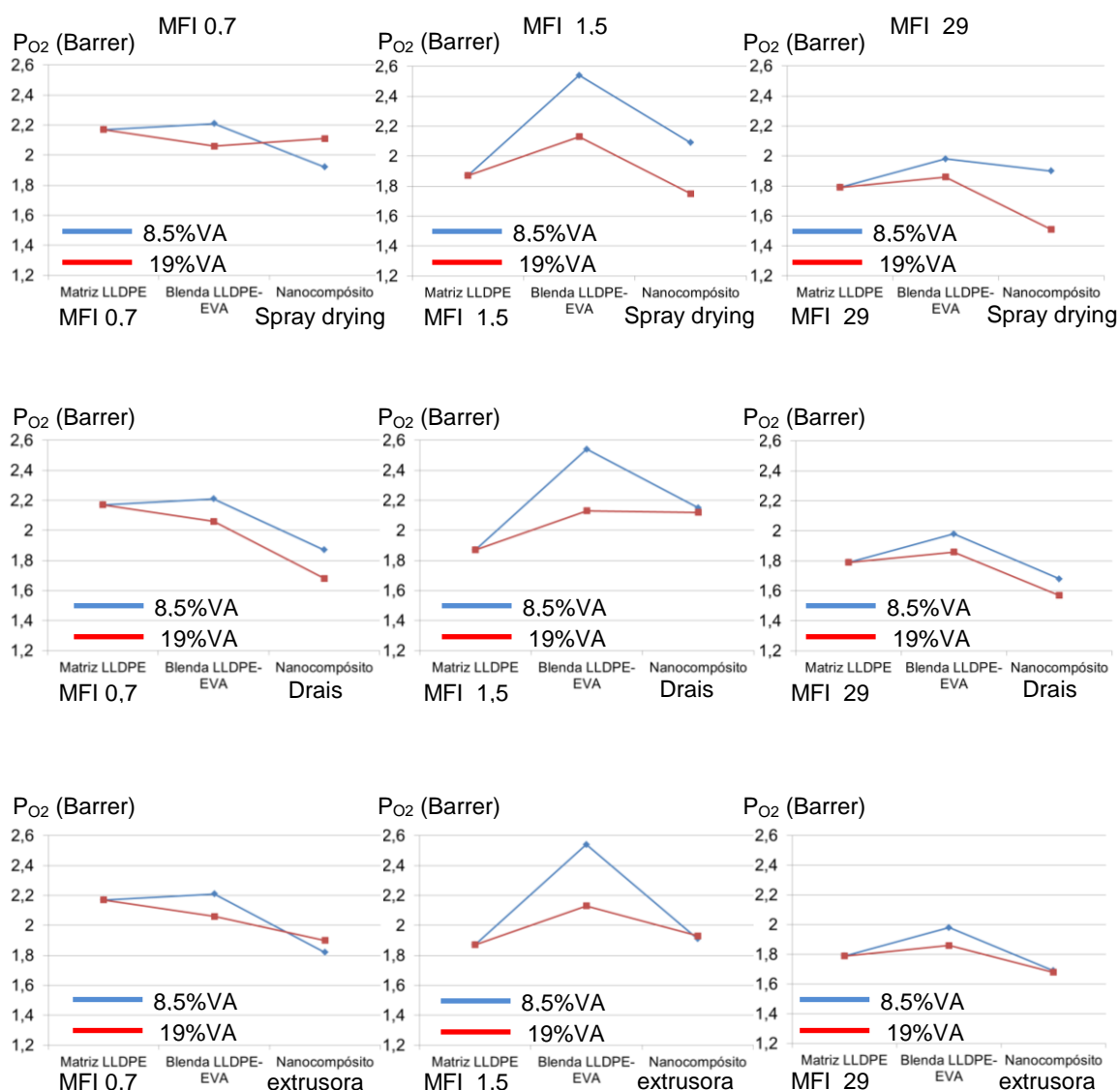


Figura 4.80 Análise do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do %VA, matriz e processo de obtenção dos pós concentrados (nanocompósitos com 3,5% em massa de argila).

O desvio médio dos valores do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) foi de 0,10. As Figuras 4.81, 4.82 e 4.83 mostram uma comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM, variando os processos de obtenção dos pós concentrados por *spray drying*, Drais e extrusora.

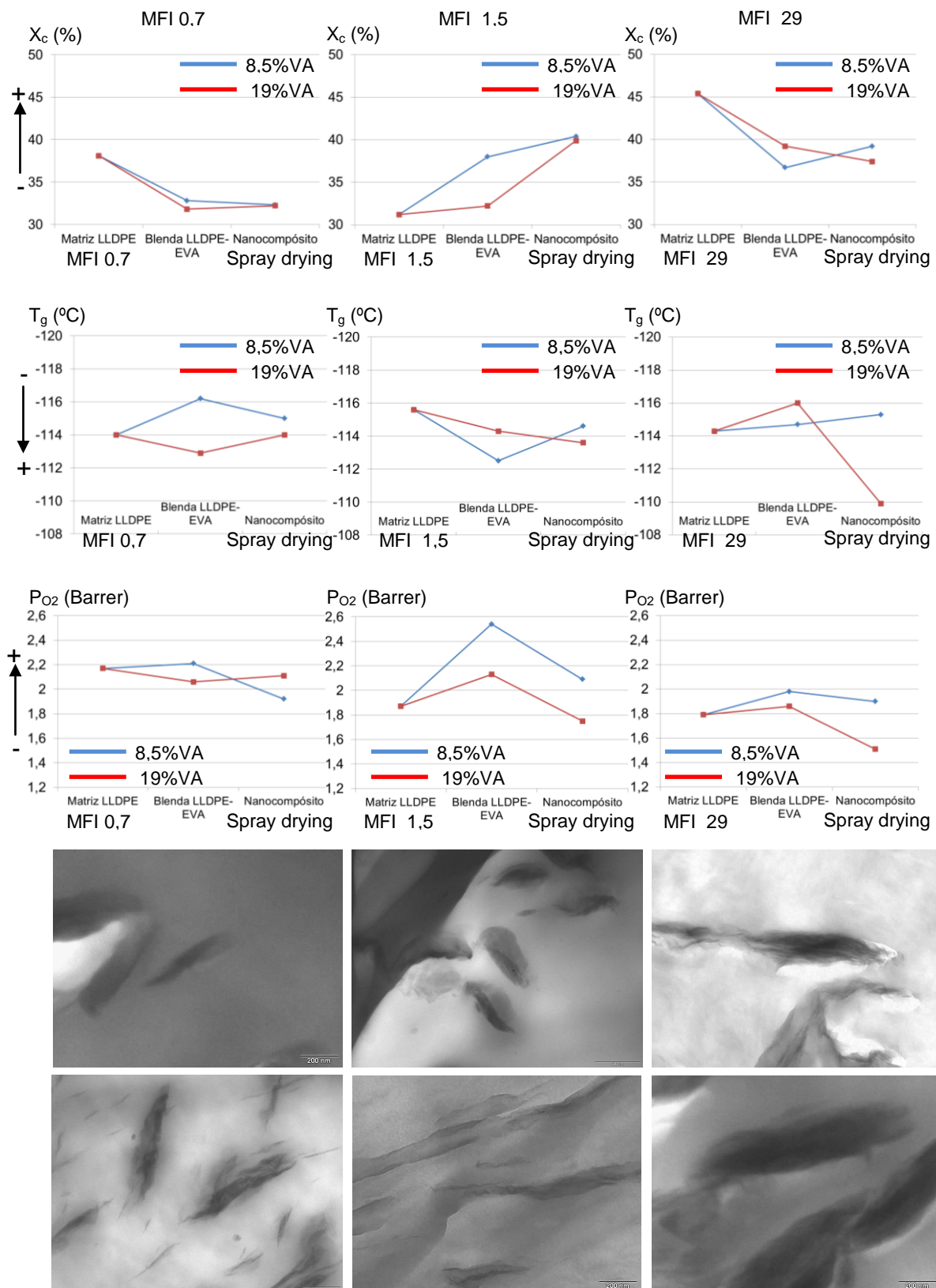


Figura 4.81 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo *spray drying*.

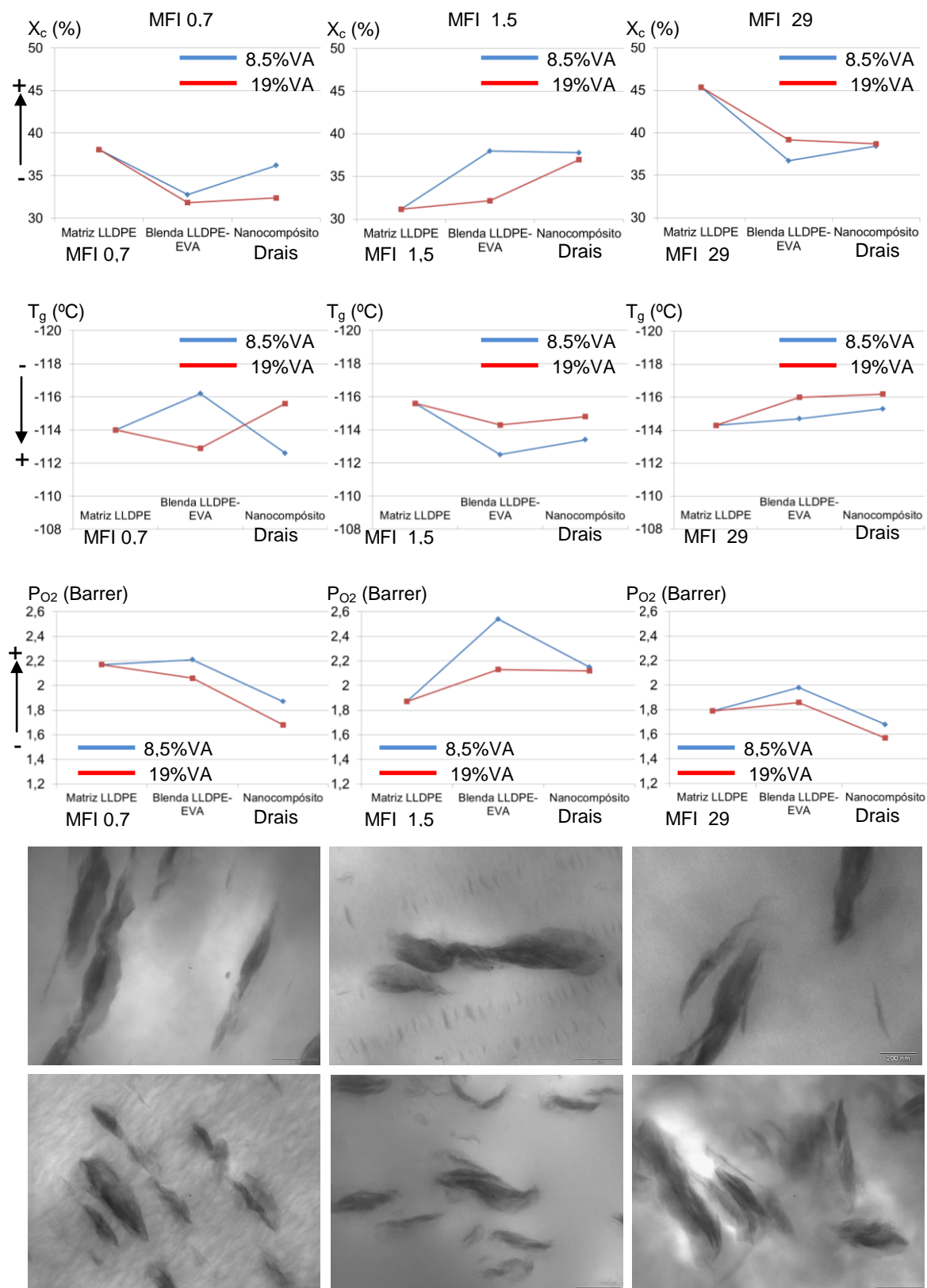


Figura 4.82 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo Drais.

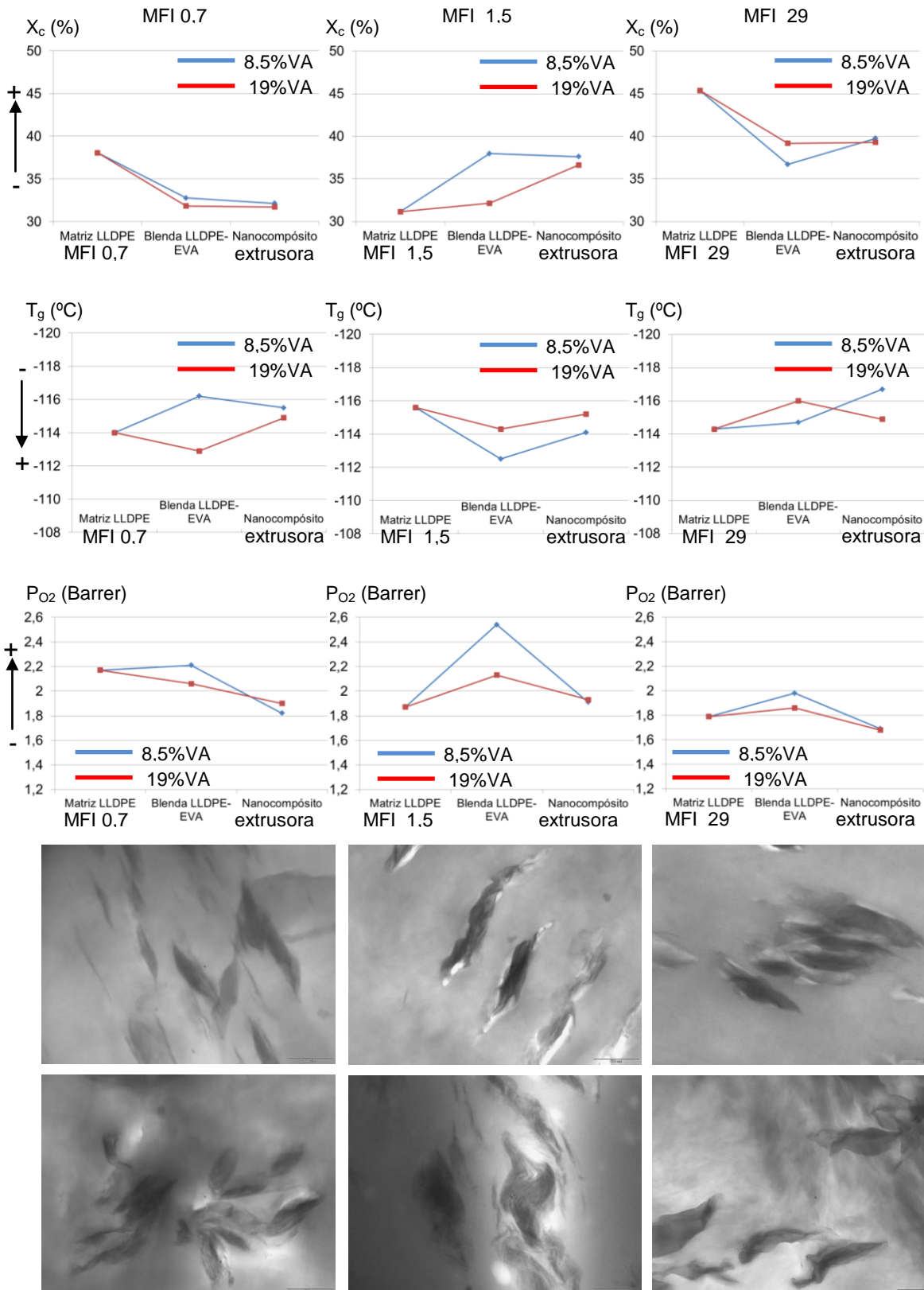


Figura 4.83 Comparação do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos em função do grau de cristalinidade (X_c), temperatura de transição vítrea (T_g), morfologia obtida por TEM e processo extrusora.

Analisando os resultados para a matriz de LLDPE com MFI de 0,7 em comparação com as blendas LLDPE-EVA, os valores de permeabilidade para as blendas foram próximos ao valor obtido para a matriz de LLDPE. Quando se utilizam os pós concentrados, a permeabilidade diminui devido a presença de argila que afeta a tortuosidade e aumenta o caminho livre médio para difusão. Somente no nanocompósito que utilizou o concentrado de EVA-OMMT por spray drying com 19%VA, o resultado de permeabilidade não foi melhorado, devido possivelmente a presença tanto de microvazios e microporos quanto outros defeitos de ordem macroscópica. As imagens de TEM mostram que esse material também não apresentou uma boa dispersão da argila, com a presença de grandes tactóides. O processo por Drais demonstrou-se um pouco melhor que os outros processos, com relação à permeabilidade dos nanocompósitos, para essa matriz.

Analisando os resultados para a matriz de LLDPE com MFI de 1,5 em comparação com as blendas LLDPE-EVA, os valores de permeabilidade para as blendas foram maiores ao valor obtido para a matriz de LLDPE, mesmo com o aumento do grau de cristalinidade nessas blendas. Uma explicação para esse comportamento foi a qualidade ruim dos filmes obtidos após o processo de extrusão de filmes, gerando uma grande quantidade de defeitos macroscópicos que comprometem as medidas de permeabilidade. Quando se utilizam os pós concentrados, a permeabilidade diminui devido a presença de argila, como esperado. Somente no nanocompósito que utilizou o concentrado de EVA-OMMT por Drais com 19%VA, o resultado de permeabilidade não melhorou significativamente. O nanocompósito que utilizou o concentrado de EVA-OMMT por spray drying com 19%VA apresentou o melhor resultado para essa matriz.

Analisando os resultados para a matriz de LLDPE com MFI de 29 em comparação com as blendas LLDPE-EVA, os valores de permeabilidade para as blendas foram próximos ao valor obtido para a matriz de LLDPE. Quando se utilizam os pós concentrados, a permeabilidade diminui devido a presença de argila aumenta o caminho livre médio para difusão. As imagens de TEM mostram que para a matriz com MFI de 29, existe uma tendência de melhoria

na dispersão da argila e as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão, podendo facilitar o processo de intercalação. O nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA-OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA apresentou o melhor resultado de permeação, mesmo com uma pequena diminuição da cristalinidade, quando comparado com sua blenda LLDPE-EVA respectiva. O coeficiente de permeabilidade da matriz de LLDPE foi de $1,79 \pm 0,14$ Barrer, da blenda LLDPE-EVA foi de $1,86 \pm 0,01$ Barrer e do nanocompósito (com 3,5% em massa de OMMT) foi de $1,51 \pm 0,09$ Barrer, representando uma redução de 16% em relação à matriz de LLDPE e 19% em relação à blenda de LLDPE-EVA. Destaca-se o comportamento da T_g desse nanocompósito, que aumentou de -116 °C para -110 °C (6 °C de diferença, 5,3%), como comentado anteriormente. A existência de uma maior interação das lamelas de argila com o EVA e a matriz de LLDPE diminuiu a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas. Essa maior interação pode estar relacionada a melhor dispersão da nanoargila na matriz. Além disso, o pó concentrado de *spray drying* utilizado nesse nanocompósito foi o que apresentou os melhores resultados de DRX, tanto para o pó concentrado de *spray drying* quanto para o nanocompósito obtido ao final da etapa 3B.

Dessa forma, o nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA-OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA foi escolhido como referência para a continuidade do estudo na etapa 3D. Foram produzidos nanocompósitos de LLDPE/EVA-OMMT com 3,5; 5 e 7% em massa de argila na composição final, utilizando os pós concentrados obtidos pelo processo de *spray drying*. Os pós concentrados de EVA-OMMT foram preparados na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila através dos processos de *spray drying*, utilizando o EVA com 19%VA. Dessa forma, na etapa 3D, foram obtidos 9 nanocompósitos utilizando a matriz de LLDPE com MFI 29 e utilizando o EVA com 19%VA, variando o percentual final de argila em 3,5; 5 e 7% em massa, permitindo explorar ainda mais as possibilidades do sistema escolhido através da técnica de *spray drying*. Na etapa 3C, também foram preparados pós concentrados de Drais e extrusora para efeitos de comparação com os resultados obtidos por *spray drying*.

4.19 Etapa 3C - Análise dos resultados de Difração de Raios-X dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora

Os pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelo processos de *spray drying*, *Drais* e mistura no estado fundido em extrusora foram caracterizados pela técnica de Difração de Raios-X de alto ângulo (WAXS) para avaliar o grau de intercalação e/ou esfoliação da argila nos EVA's com teor de acetato de vinila de 8,5% (de identificação TN 2020) e 19%VA (de identificação PN 2021), na proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA-argila, bem como a influência dos diferentes processamentos utilizados.

As Figuras 4.84 e 4.86 apresentam os difratogramas obtidos por difração de raios-X da argila e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying* para 8,5%VA e 19%VA respectivamente. As Figuras 4.85 e 4.87 apresentam esses difratogramas em uma escala maior para uma melhor observação. Pode-se observar que a mudança no teor de acetato de vinila (%VA) no EVA altera os resultados de deslocamento dos ângulos característicos da argila. Para o processo de *spray drying*, o deslocamento para ângulos menores é mais efetivo para 19%VA (PN 2021) do que para 8,5%VA (TN 2020). Como dito anteriormente, a presença de menor teor de acetato de vinila dificultou a solubilização e reduziu o grau de intercalação das moléculas de EVA na argila para a solução com 8,5%VA. Além disso, o uso de clorofórmio e as condições de intercalação em suspensão e processamento por *spray drying* para o EVA com menor %VA pode ter retirando o modificador orgânico da argila, reduzindo sua capacidade de se dispersar e intercalar com as cadeias de EVA. Nota-se também que, quanto menor a quantidade de argila na mistura EVA/OMMT para 19%VA, menores são os ângulos dos picos e consequentemente maiores são os espaçamentos basais das lamelas de argila, indicando um forte tendência de intercalação. A redução da intensidade dos picos também ocorre, o que poderia evidenciar exfoliação das lamelas, porém deve-se tomar cuidado ao afirmar isso sem uma confirmação por resultados de TEM nos materiais.

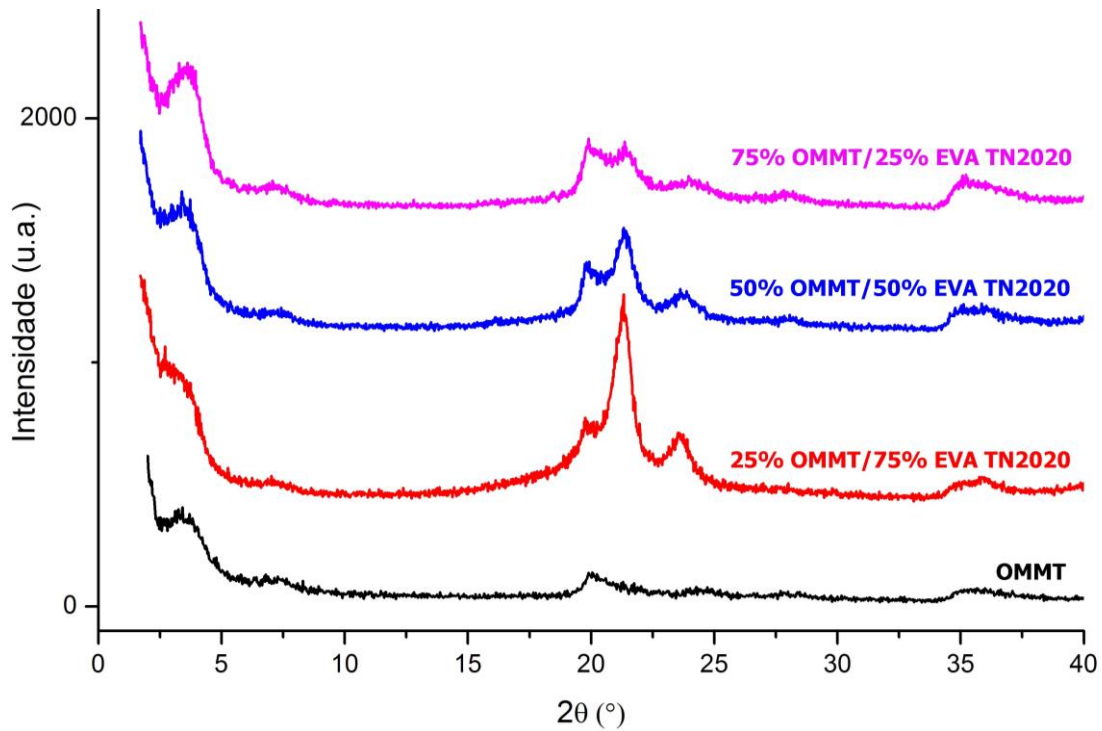


Figura 4.84 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying* para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila).

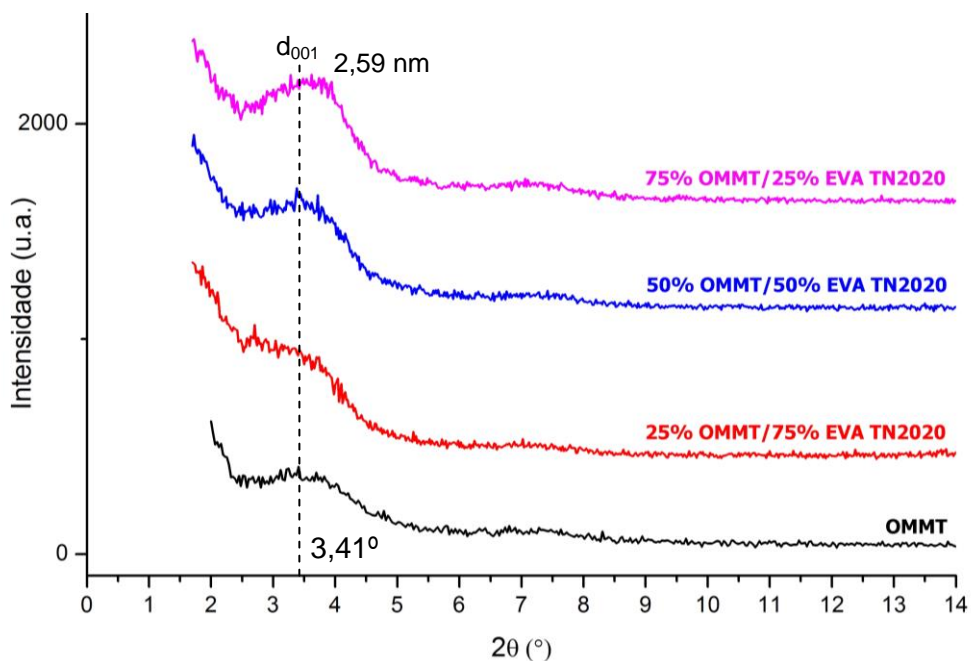


Figura 4.85 Difractogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying* para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

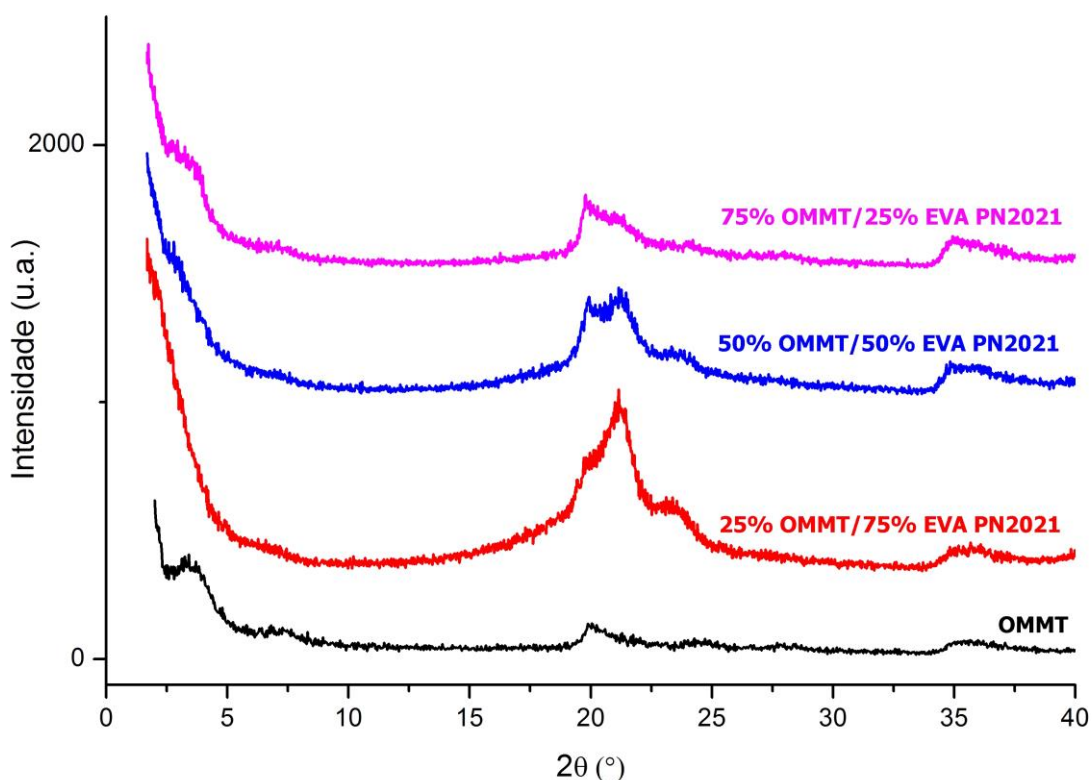


Figura 4.86 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying* para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila).

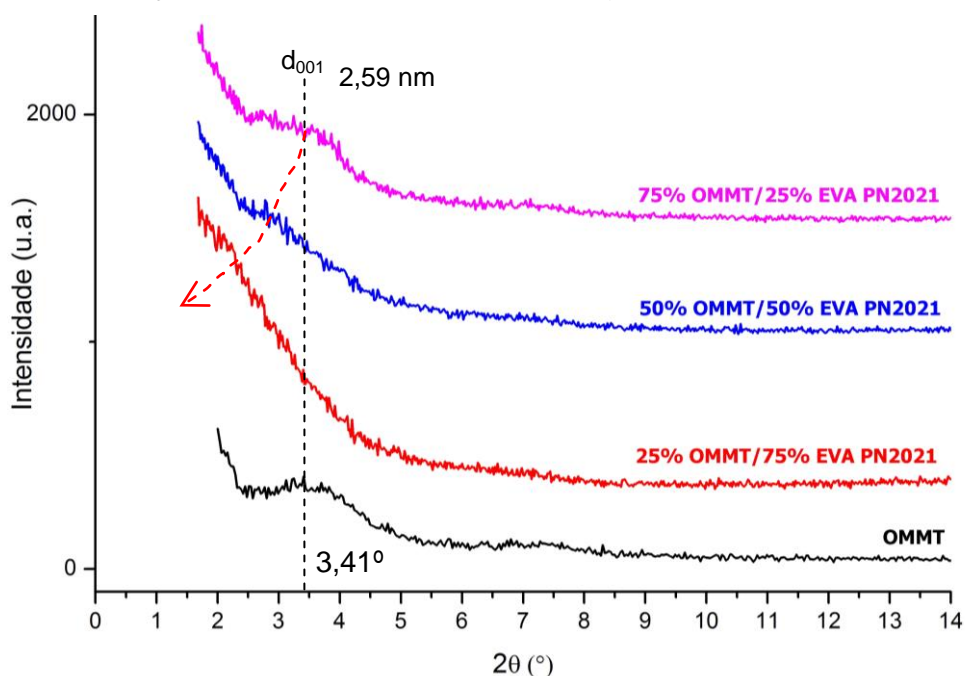


Figura 4.87 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying* para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

Porém, para o processamento por Drais, o efeito é contrário, com deslocamento para ângulos menores somente para 8,5%VA (Figuras 4.86, 4.87, 4.88 e 4.89). Para ambos os EVA com 19%VA, ocorre um aumento dos ângulos com a adição de argila no processamento por Drais. Esse melhor resultado para 8,5%VA pode ser explicado pelo menor %VA, tornando a ação da argila modificada mais efetiva na mistura por Drais. Quando se aumenta o teor de acetato de vinila para 19%VA, a polaridade do polímero aumenta e dificulta a melhor dispersão e intercalação das lamelas de argila. O modificador orgânico possui caráter apolar, levando a uma baixa interação com os grupos acetato de vinila.

Para o processamento por extrusora, os resultados obtidos indicam que para todos os pós houve o aumento dos ângulos e conseqüentemente uma redução do espaçamento basal (Figuras 4.90, 4.91, 4.92 e 4.93). Esse aumento dos ângulos em comparação com a OMMT está ligado a um possível colapso da estrutura original da OMMT durante o processamento, reduzindo a distância basal das lamelas de argila e reduzindo a possibilidade de dispersão da argila nos EVA's e provocando esse efeito nos resultados. É importante colocar que a extrusora não conseguiu processar os pós concentrados com 1:3 EVA/OMMT, devido a grande quantidade de argila nas misturas. Analisando esse fato com os resultados obtidos com a DRX, nota-se que o processo de mistura por extrusora apresenta um limite no poder de incorporação de altas quantidades de argila na matriz de EVA. Já para o processamento por Drais, é possível incorporar grandes quantidade de argila, mas os resultados de dispersão e intercalação irão depender do uso de argila modificada e compatível com a matriz utilizada. Já para o processamento por spray drying, o mesmo apresentou-se bastante eficiente na incorporação de grande quantidades de argila em matrizes de EVA. Porém, é necessário cuidado ao usar solventes orgânicos que possam reduzir a dispersão e intercalação da argila devido a possíveis interações do solvente com o modificador orgânico da argila.

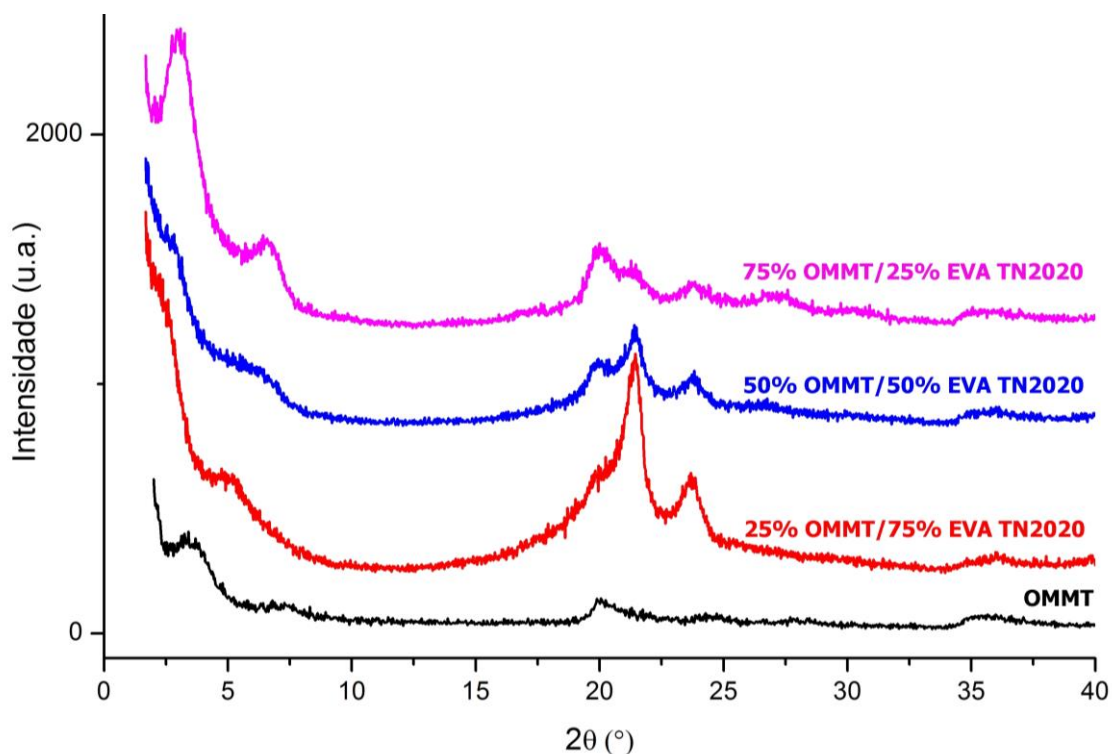


Figura 4.88 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila).

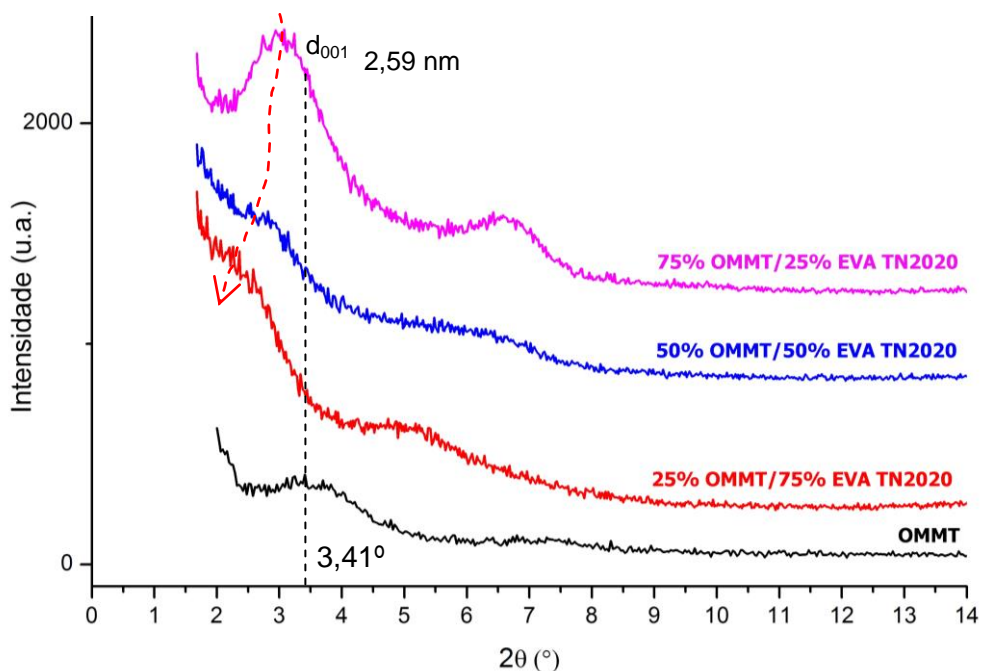


Figura 4.89 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

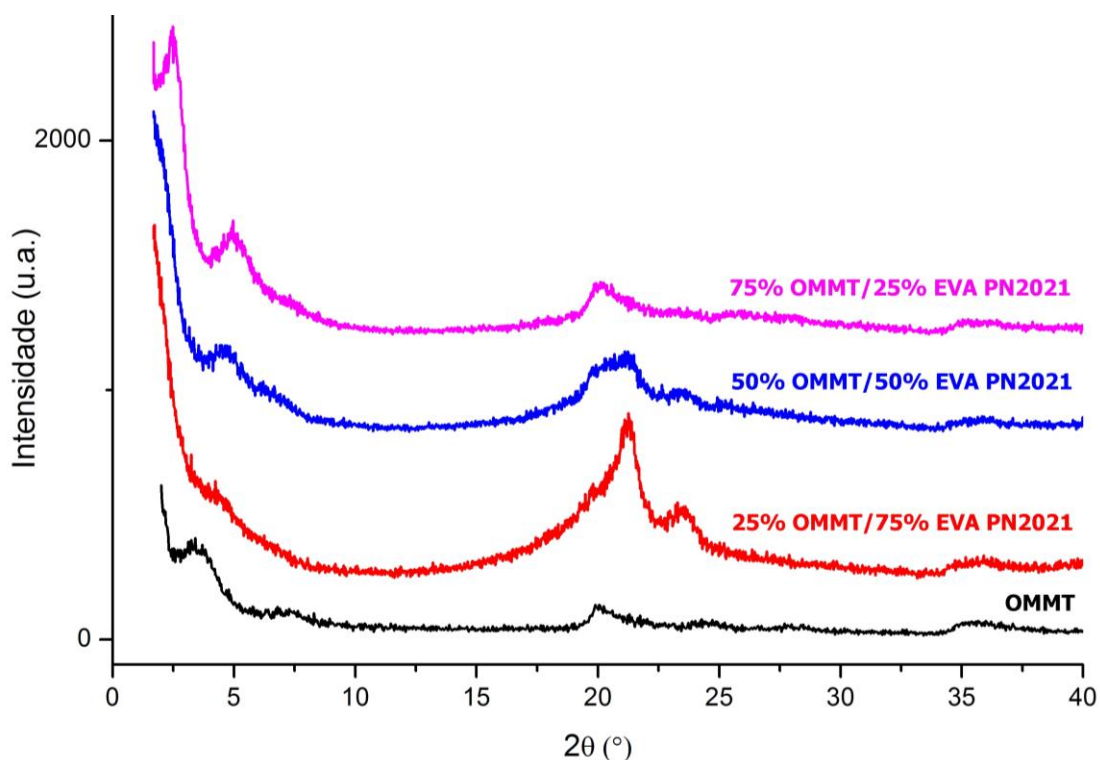


Figura 4.90 Difratogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila).

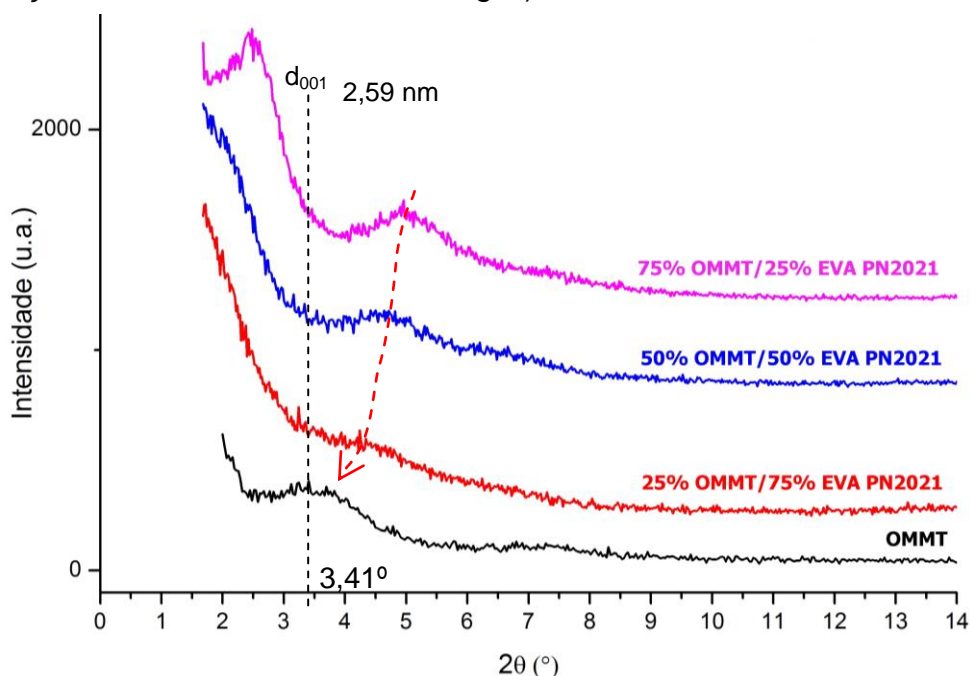


Figura 4.91 Difratogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por Drais para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

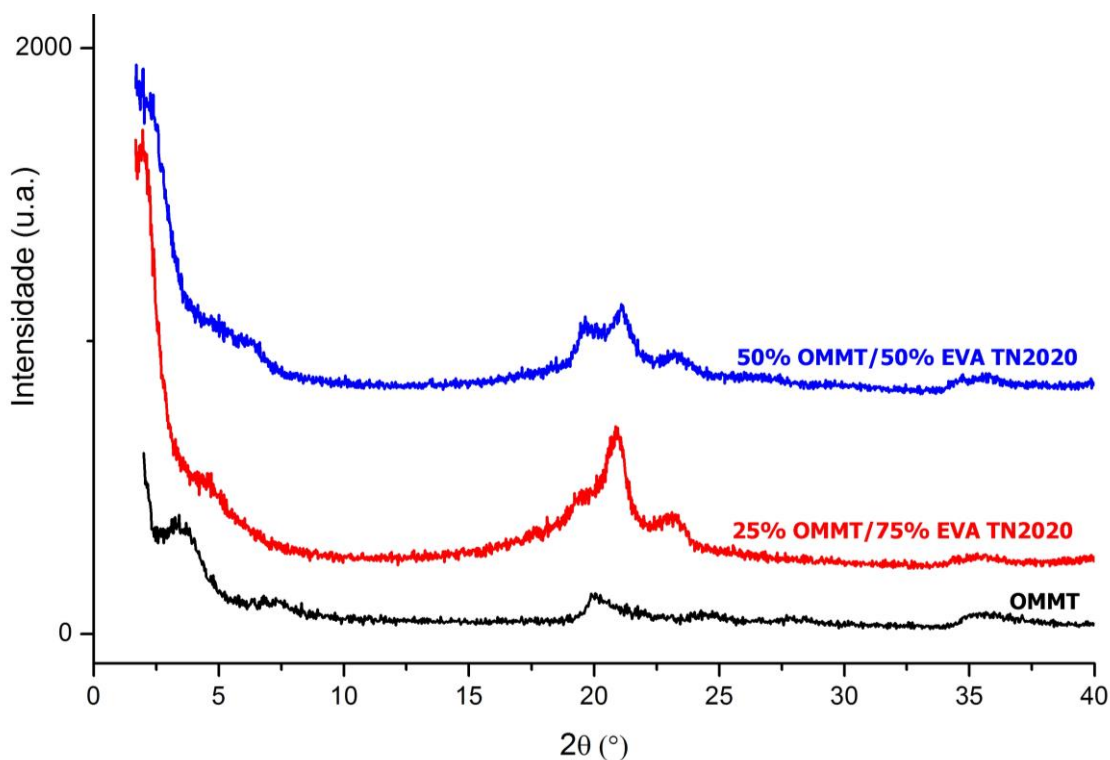


Figura 4.92 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila).

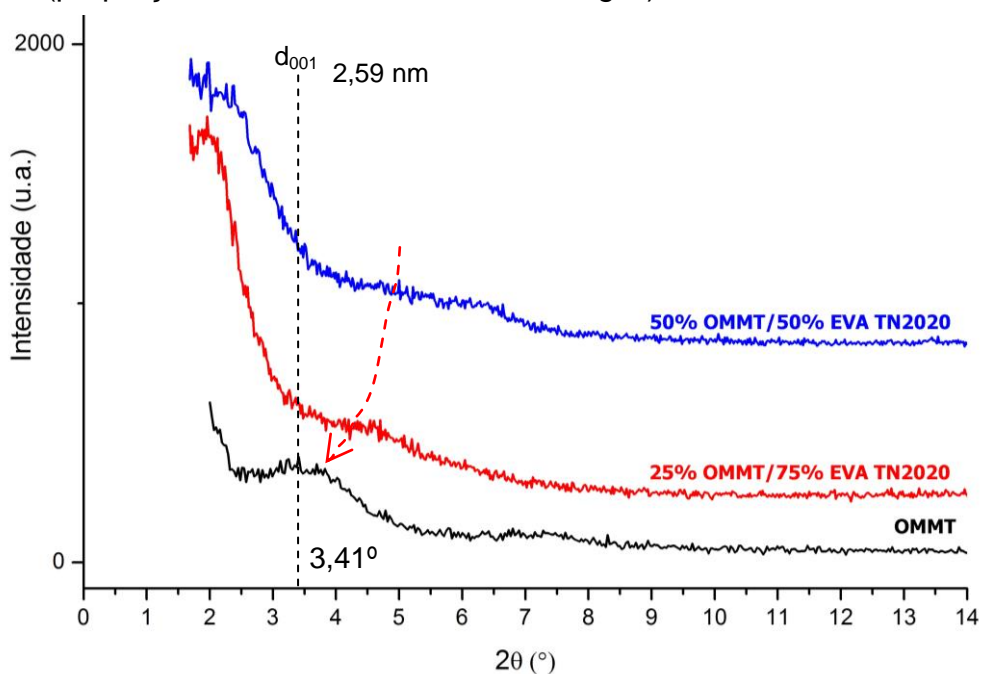


Figura 4.93 Difratoogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 8,5%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

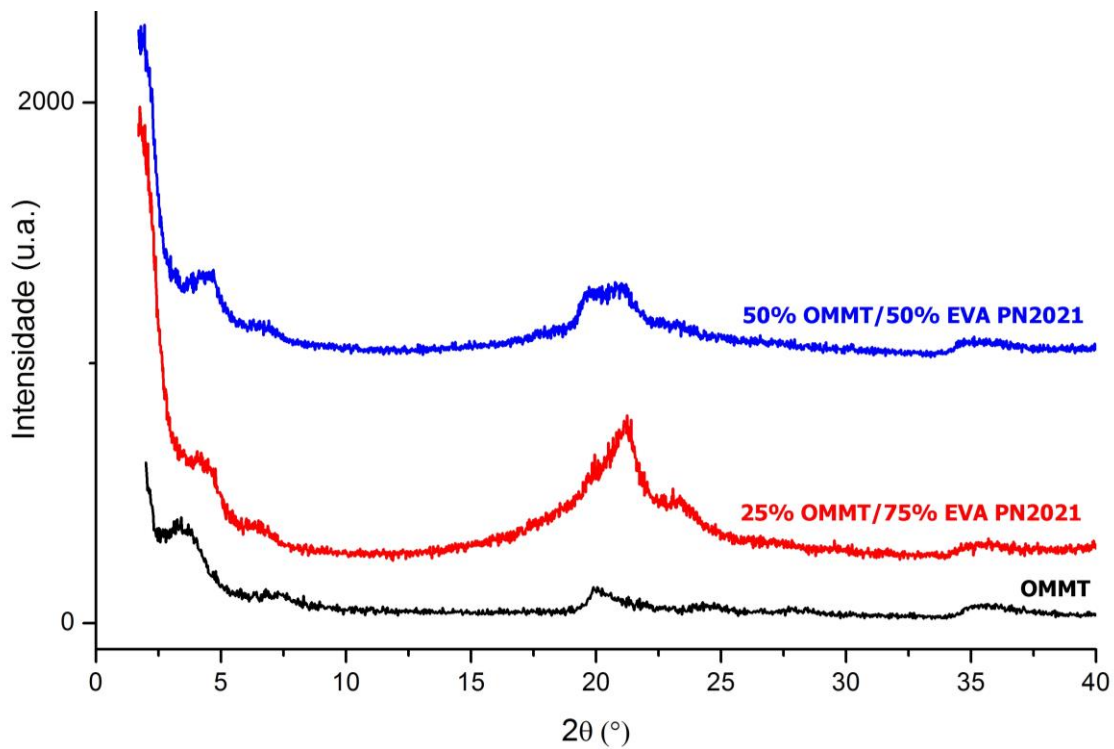


Figura 4.94 Difratogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila)

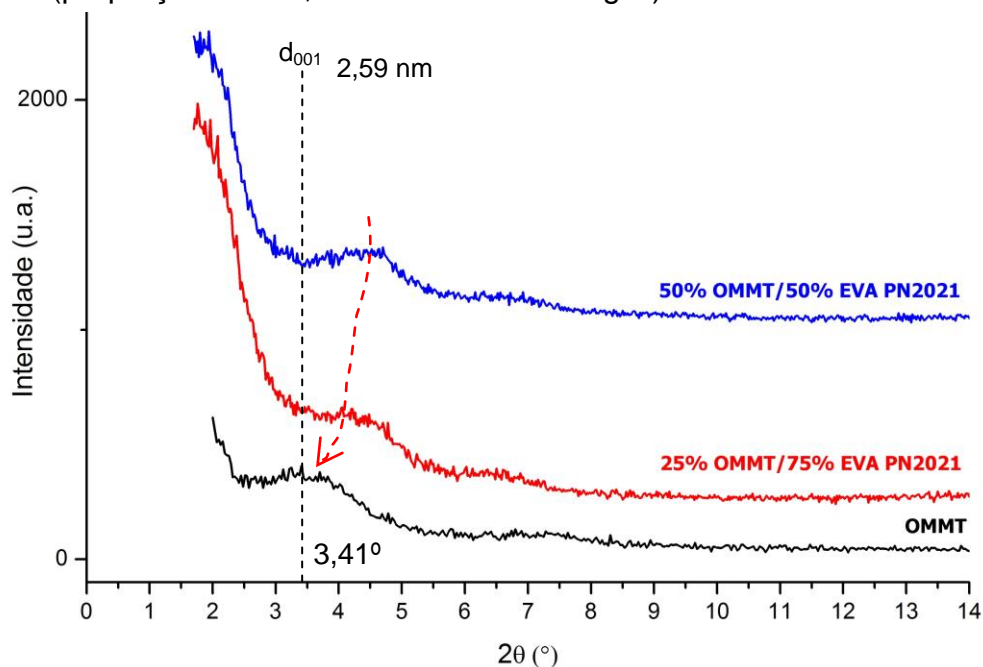


Figura 4.95 Difratogramas obtidos por Difração de Raios-X (XRD) da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por extrusora para 19%VA (proporção de 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA-argila) em escala maior.

Tabela 4.29 mostra os valores dos espaçamentos basais dos pós concentrados, calculados através da Lei de Bragg. As observações realizadas através dos gráficos são confirmadas pelos resultados da Tabela 4.29, indicando o pó concentrado de *spray drying* obtido através da mistura em solução de EVA com 19%VA com OMMT (na proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT) como o melhor resultado.

Tabela 4.29 valores dos espaçamentos basais da argila OMMT e dos pós concentrados de EVA/OMMT na concentração 3:1, 1:1 e 1:3 em massa, obtidos pelos diversos processamentos.

Amostras: Processo - %VA – proporção EVA/OMMT	2 θ (°C)	d ₀₀₁ (nm)
Argila OMMT	3,41	2,60
Spray drying – 8,5%VA – 3:1 EVA/OMMT	3,36	2,64
Spray drying – 8,5%VA – 1:1 EVA/OMMT	3,40	2,61
Spray drying – 8,5%VA – 1:3 EVA/OMMT	3,62	2,45
Spray drying – 19%VA – 3:1 EVA/OMMT	1,96	4,52
Spray drying – 19%VA – 1:1 EVA/OMMT	2,83	3,15
Spray drying – 19%VA – 1:3 EVA/OMMT	3,18	2,79
Drais – 8,5%VA – 3:1 EVA/OMMT	2,46	3,60
Drais – 8,5%VA – 1:1 EVA/OMMT	3,04	2,91
Drais – 8,5%VA – 1:3 EVA/OMMT	3,08	2,88
Drais – 19%VA – 3:1 EVA/OMMT	4,40	2,01
Drais – 19%VA – 1:1 EVA/OMMT	4,58	1,93
Drais – 19%VA – 1:3 EVA/OMMT	4,82	1,84
Extrusora – 8,5%VA – 3:1 EVA/OMMT	4,66	1,90
Extrusora – 8,5%VA – 1:1 EVA/OMMT	4,90	1,81
Extrusora – 8,5%VA – 1:3 EVA/OMMT	-	-
Extrusora – 19%VA – 3:1 EVA/OMMT	4,42	2,00
Extrusora – 19%VA – 1:1 EVA/OMMT	4,70	1,88
Extrusora – 19%VA – 1:3 EVA/OMMT	-	-

4.20 Etapa 3C - Análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora na concentração 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA/OMMT

O Apêndice E (Figuras de E.1 a E.16) apresenta os resultados da análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora após a etapa 3C, variando a concentração em massa de EVA/OMMT e o %VA no EVA. Através da análise termogravimétrica, foi possível obter informações sobre a primeira temperatura de início de decomposição térmica, a primeira temperatura de máxima perda de massa, a segunda temperatura de decomposição térmica, a segunda temperatura de máxima perda de massa e o teor de resíduo, conforme a Tabela 4.30. As duas primeiras temperaturas são referentes à decomposição térmica das cadeias de acetato de vinila, com a liberação de ácido acético e as duas últimas são referentes à decomposição térmica das cadeias de etileno [102-103].

A Tabela 4.30 mostra os valores encontrados, sendo que as temperaturas obtidas foram baseadas na análise da derivada dos resultados de TGA (DTGA) e os resíduos foram determinados à 550 °C. Todas as temperaturas obtidas apresentam diminuição quando ocorre o aumento da quantidade de argila adicionada ao pó concentrado. Essa redução é considerável devido a quantidade de argila presente nos concentrados, sendo um indício da redução da estabilidade térmica dos concentrados. Porém, as temperaturas utilizadas durante o processamento dos nanocompósitos foram todas abaixo dos valores da primeira temperatura de início de degradação dessa tabela (referente ao início da liberação de ácido acético decorrente da decomposição das cadeias de acetato de vinila do EVA).

Comparando os processos utilizados, os resultados são muito próximos, não permitindo afirmar que a mudança de um processo de obtenção do pó concentrado, por *spray drying*, Drais ou extrusora, influencia diretamente no aumento ou diminuição das temperaturas de início de degradação e máxima perda de massa.

Tabela 4.30 Temperaturas de início de decomposição térmica, máxima perda de massa e teor de resíduo dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos após a Etapa 3C: spray drying, Drais e extrusora; variando o %VA no EVA e a proporção em massa de EVA/OMMT.

Amostras Processo - %VA – proporção EVA/OMMT	1 ^a T _{início de decomposição} (°C)	1 ^a T _{máxima perda de massa} (°C)	2 ^a T _{início de decomposição} (°C)	2 ^a T _{máxima perda de massa} (°C)	Resíduo (%)
Spray drying – 8,5%VA – 3:1	311	345	450	461	15,4
Spray drying – 8,5%VA – 1:1	296	337	442	457	31,5
Spray drying – 8,5%VA – 1:3	282	331	429	444	48,2
Spray drying – 19%VA – 3:1	313	339	443	468	15,5
Spray drying – 19%VA – 1:1	300	330	433	460	32,1
Spray drying – 19%VA – 1:3	288	328	430	454	48,2
Drais – 8,5%VA – 3:1	312	339	441	453	15,2
Drais – 8,5%VA – 1:1	300	336	441	459	31,4
Drais – 8,5%VA – 1:3	283	330	433	448	46,2
Drais – 19%VA – 3:1	312	337	436	464	14,3
Drais – 19%VA – 1:1	298	328	432	456	29,9
Drais – 19%VA – 1:3	290	326	431	448	45,0
Extrusora – 8,5%VA – 3:1	318	346	447	461	13,8
Extrusora – 8,5%VA – 1:1	303	334	441	454	27,2
Extrusora – 8,5%VA – 1:3	-	-	-	-	-
Extrusora – 19%VA – 3:1	320	343	443	467	13,8
Extrusora – 19%VA – 1:1	303	334	436	456	28,2
Extrusora – 19%VA – 1:3	-	-	-	-	-

Relembrando o item 4.1, o resultado de 62,4% de resíduo da argila *Cloisite 20A* foi utilizado para se calcular a quantidade inicialmente adicionada de argila nas misturas antes do processamento dos pós concentrados de EVA/OMMT. A Tabela 4.31 mostra os resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT.

Tabela 4.31 Resíduos de cada um dos concentrados obtidos e a quantidade real de argila adicionada à mistura EVA/OMMT após a Etapa 3C: spray drying, Drais e extrusora; variando o %VA no EVA e a proporção em massa de EVA/OMMT.

Amostras	Resíduo (%)	Quantidade real de OMMT (%)
Processo - %VA – proporção EVA/OMMT		
Spray drying – 8,5%VA – 3:1	15,4	24,7
Spray drying – 8,5%VA – 1:1	31,5	50,5
Spray drying – 8,5%VA – 1:3	48,2	77,2
Spray drying – 19%VA – 3:1	15,5	24,8
Spray drying – 19%VA – 1:1	32,1	51,4
Spray drying – 19%VA – 1:3	48,2	77,2
Drais – 8,5%VA – 3:1	15,2	24,4
Drais – 8,5%VA – 1:1	31,4	50,3
Drais – 8,5%VA – 1:3	46,2	74,0
Drais – 19%VA – 3:1	14,3	22,9
Drais – 19%VA – 1:1	29,9	47,9
Drais – 19%VA – 1:3	45,0	72,1
Extrusora – 8,5%VA – 3:1	13,8	22,1
Extrusora – 8,5%VA – 1:1	27,2	43,6
Extrusora – 19%VA – 3:1	13,8	22,1
Extrusora – 19%VA – 1:1	28,2	45,2

Com os cálculos apresentados na Tabela 4.31, pode-se observar que a quantidade de argila nos pós concentrados é muito próximo aos valores teóricos calculados na preparação das soluções e misturas. Nota-se que os pós concentrados obtidos por extrusora e Drais apresentam resultados um pouco mais baixos que o processo de *spray drying*. Isso pode ser explicado pela perda de argila durante o processamento, pois a mesma acaba ficando em parte aderida no funil de alimentação e também nas roscas da extrusora, ou na câmara do Drais, afetando um pouco esse resultado. Na Etapa 3D, todas as misturas dos nanocompósitos foram feitas considerando essa tabela real de resíduo de argila nos pós concentrados, de forma a garantir a colocação dos percentuais corretos de OMMT nos nanocompósitos.

4.21 Etapa 3C - Microscopia eletrônica de varredura dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por spray drying

As Figuras 4.96 até 4.101 apresentam as micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM) de várias regiões dos pós concentrados de EVA/OMMT obtido após o processo de *spray drying*. Na Figura 4.96, observar-se que o pó obtido é bastante fino e com tamanho médio de partículas bastante uniforme. A aparente aglomeração das partículas se deve à preparação da amostra para a realização da técnica. Nos 4 aumentos utilizados durante a SEM, é possível observar o formato das partículas, que são muito semelhantes entre si. Percebe-se a formação de uma morfologia peculiar, em formatos parecidos com “flocos”, de diversos tamanhos, mas respeitando certo padrão de morfologia, como já detectado anteriormente.

Percebe-se uma tendência de diminuição do tamanho médio de partícula com o aumento do percentual de OMMT no pó concentrado. Isso pode ser explicado pela redução da quantidade de EVA presente nas misturas, diminuindo a quantidade de cadeias poliméricas e reduzindo a fração volumétrica de EVA nas gotículas criadas durante o processo de *spray drying*, reduzindo assim o tamanho médio de partícula. O efeito da redução do tamanho médio de partícula é maior para os pós concentrados obtidos com EVA de 19%VA. Os pós com 8,5%VA já apresentam tamanho médio de partícula pequeno, mesmo na proporção de 3:1 de EVA/OMMT.

Assim, pode-se afirmar que o pó obtido após o processamento via *spray drying* é bastante fino, com partículas em sua maioria menores que 10 μm . Como dito anteriormente, o material apresenta-se ao final seco assim que é recuperado do processo e as partículas não aparentam aglomeração entre si.

Considerando os resultados das etapas 3A, 3B e 3C, os pós concentrados de *spray drying* com 19%VA na proporção 3:1, 1:1 e 1:3 de EVA/OMMT foram utilizados na etapa 3D final para obtenção de nanocompósitos com 3,5%, 5,0% e 7,0% em massa de argila.

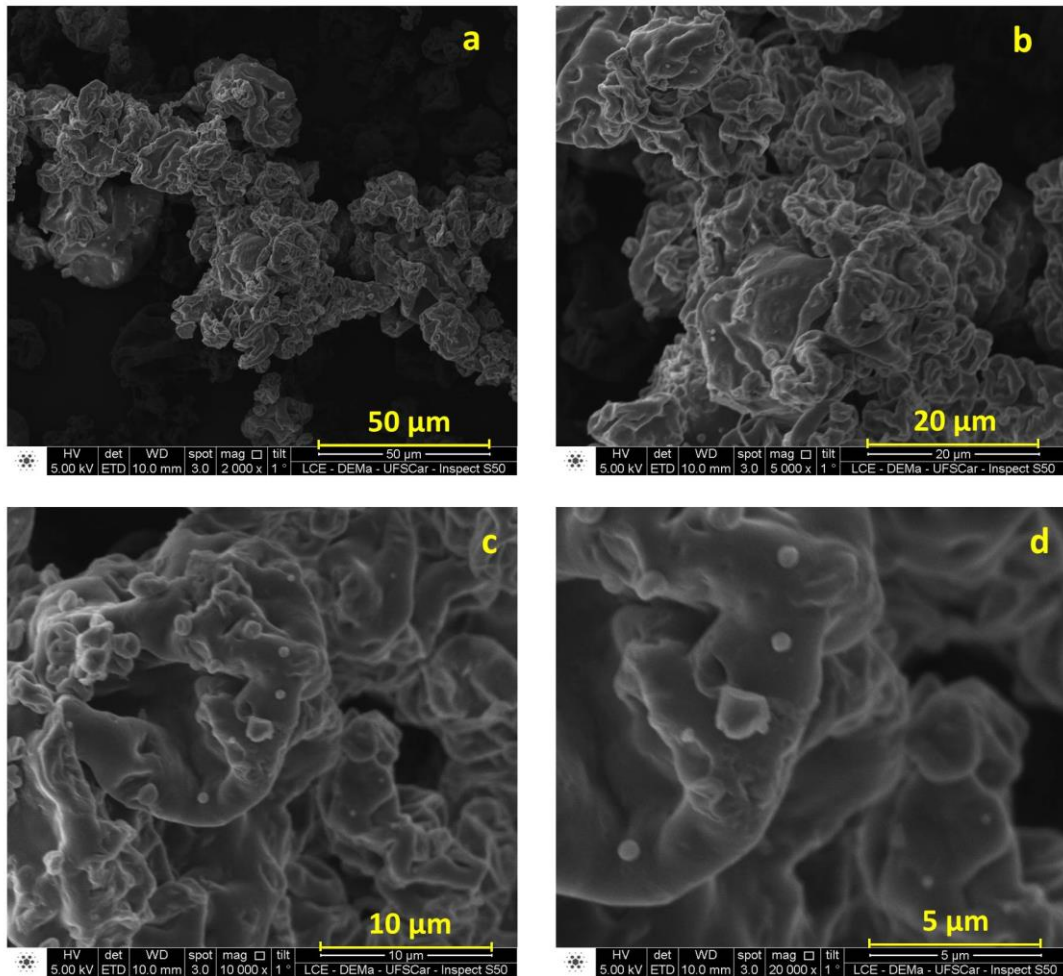


Figura 4.96 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm .

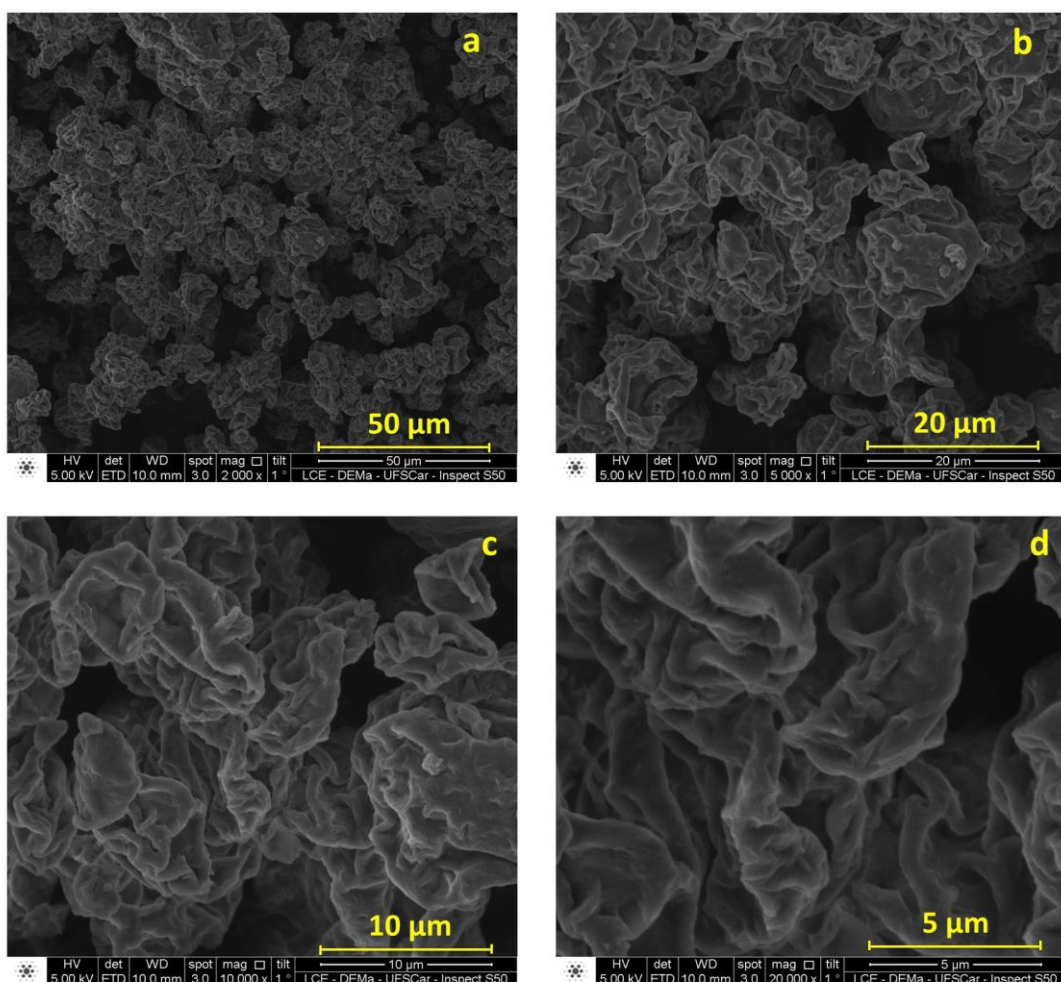


Figura 4.97 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm .

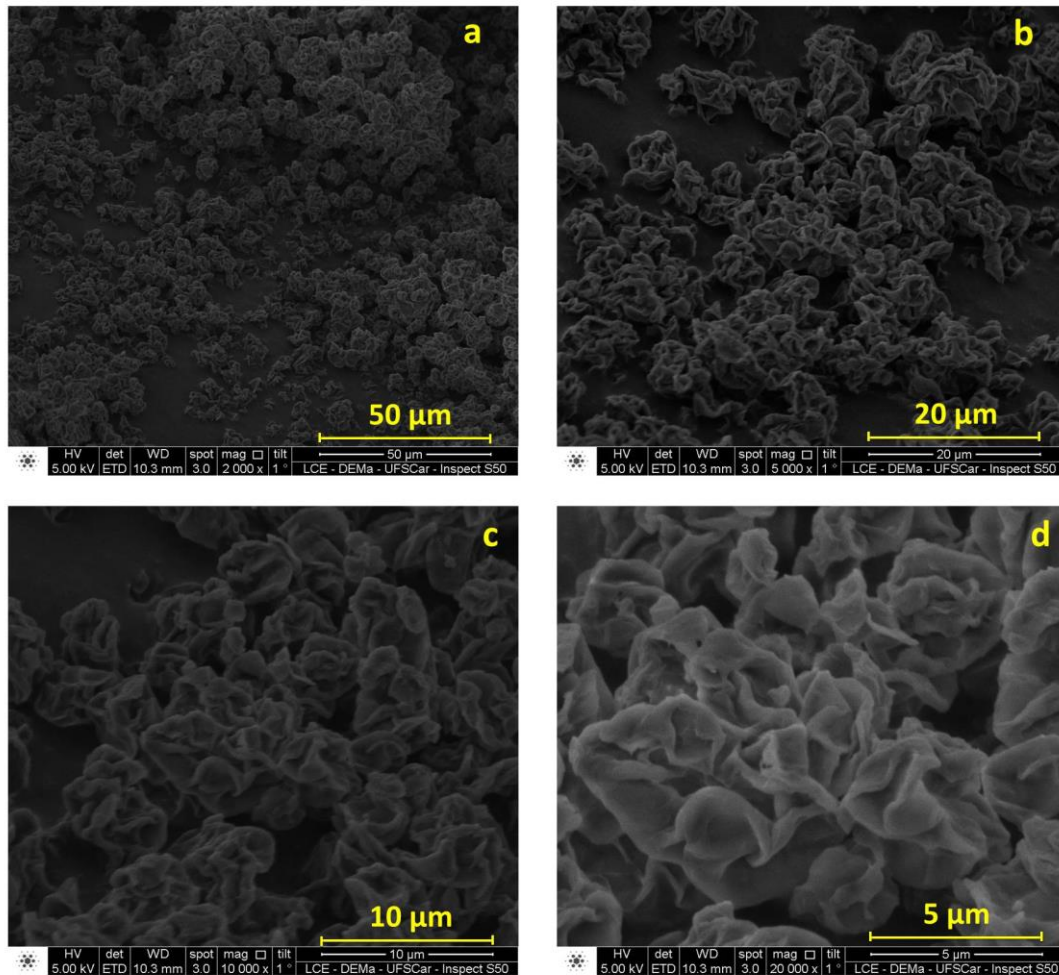


Figura 4.98 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm; b) 5000x - escala = 20 μm; c) 10000x - escala = 10 μm; d) 20000x - escala = 5 μm.

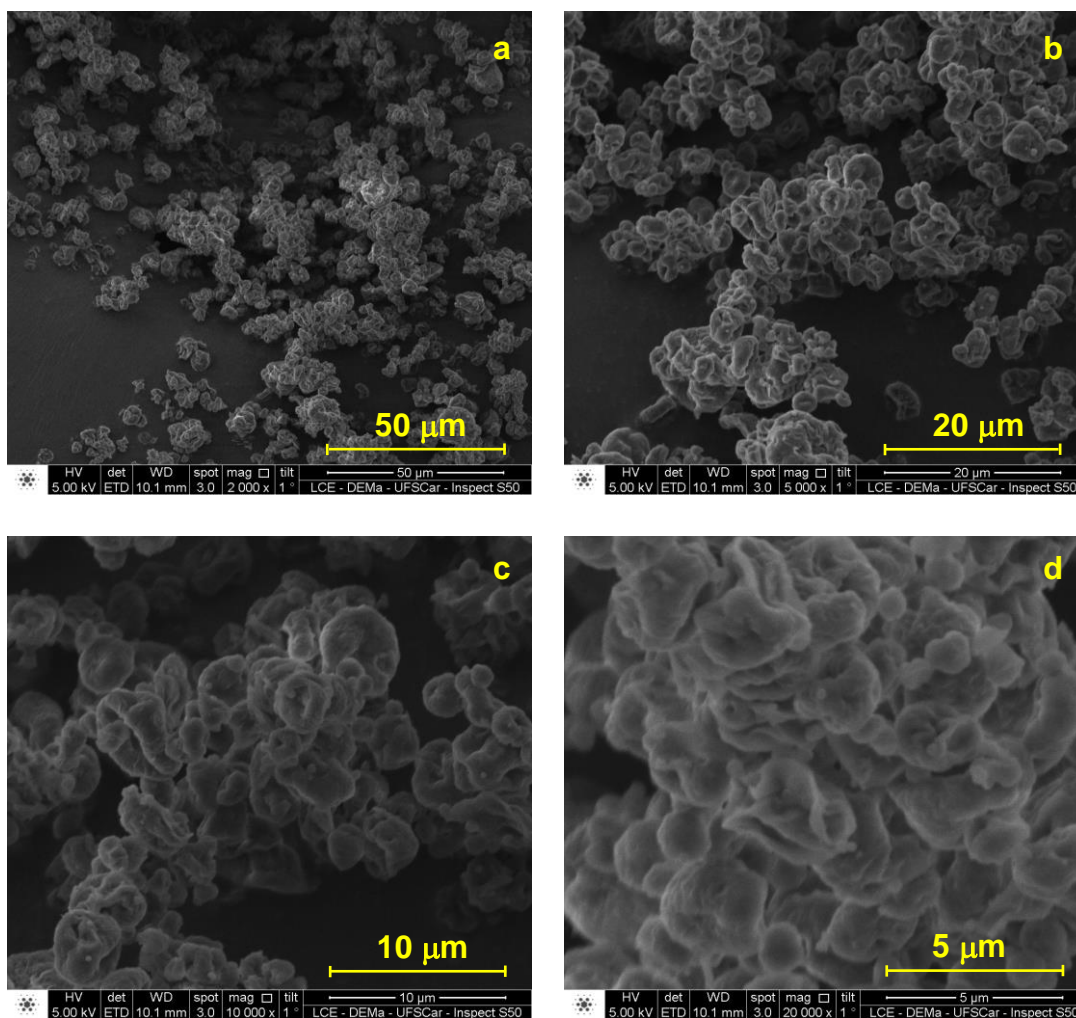


Figura 4.99 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm; b) 5000x - escala = 20 μm; c) 10000x - escala = 10 μm; d) 20000x - escala = 5 μm.

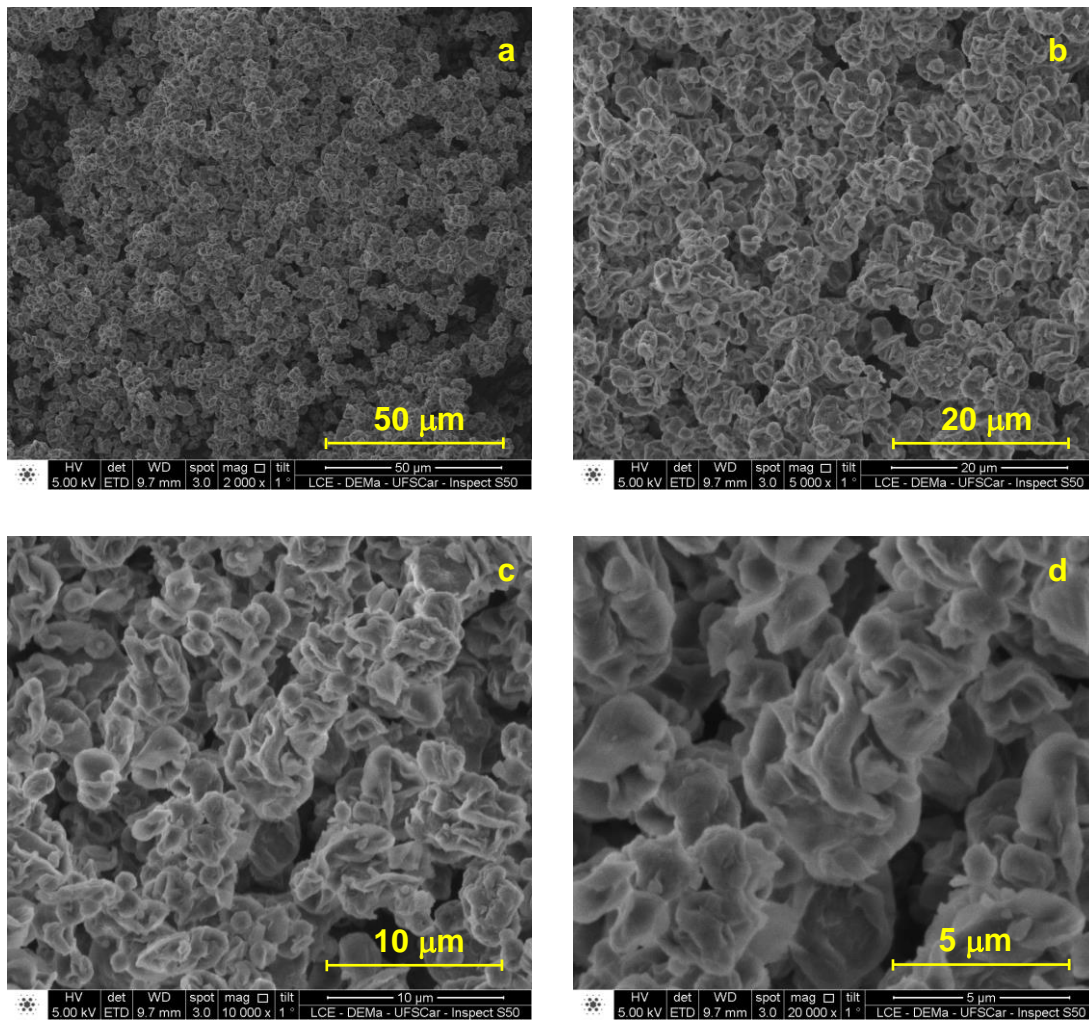


Figura 4.100 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm ; b) 5000x - escala = 20 μm ; c) 10000x - escala = 10 μm ; d) 20000x - escala = 5 μm .

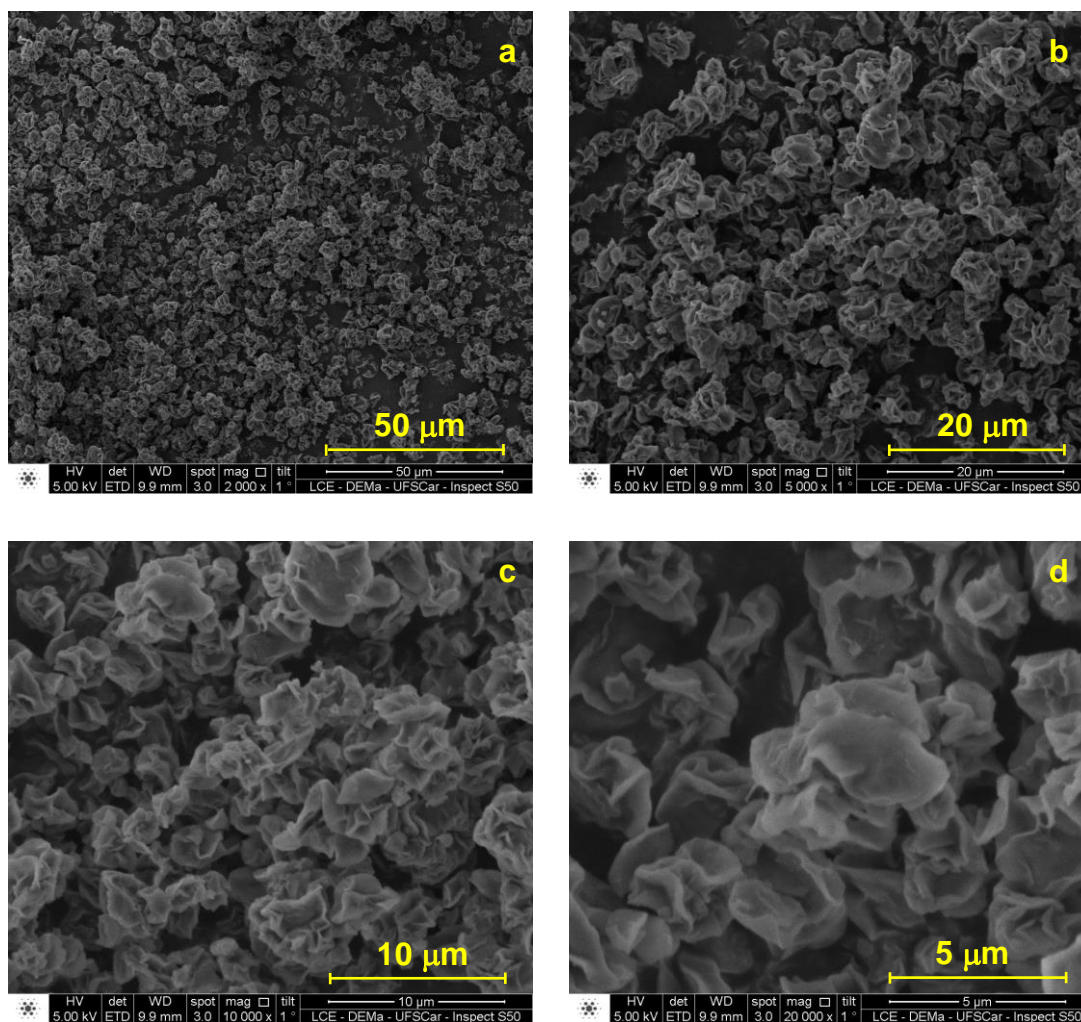


Figura 4.101 Micrografia (SEM) do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT: a) 2000x - escala = 50 μm; b) 5000x - escala = 20 μm; c) 10000x - escala = 10 μm; d) 20000x - escala = 5 μm.

4.22 Etapa 3C – Microanálise de raios-X durante a microscopia eletrônica de varredura dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por spray drying

As Figuras 4.102 até 4.107 apresentam a microanálise de raios-X realizada durante a microscopia eletrônica de varredura (SEM) dos pós concentrados de EVA/OMMT obtido após o processo de *spray drying*. Nota-se a contagem (em unidade arbitrária - u.a.) de carbono e oxigênio presentes nas cadeias carbônicas e de sódio, magnésio, alumínio, silício, oxigênio e ferro presentes na argila. O percentual estimado de ferro durante a microanálise variou de 0,05 a 0,21% nas amostras. Também foi detectada a presença de cloro, proveniente do clorofórmio residual presente nas partículas de pó, com percentual estimado de 0,01% a 0,06%, podendo ser considerado pequeno em comparação com os outros componentes.

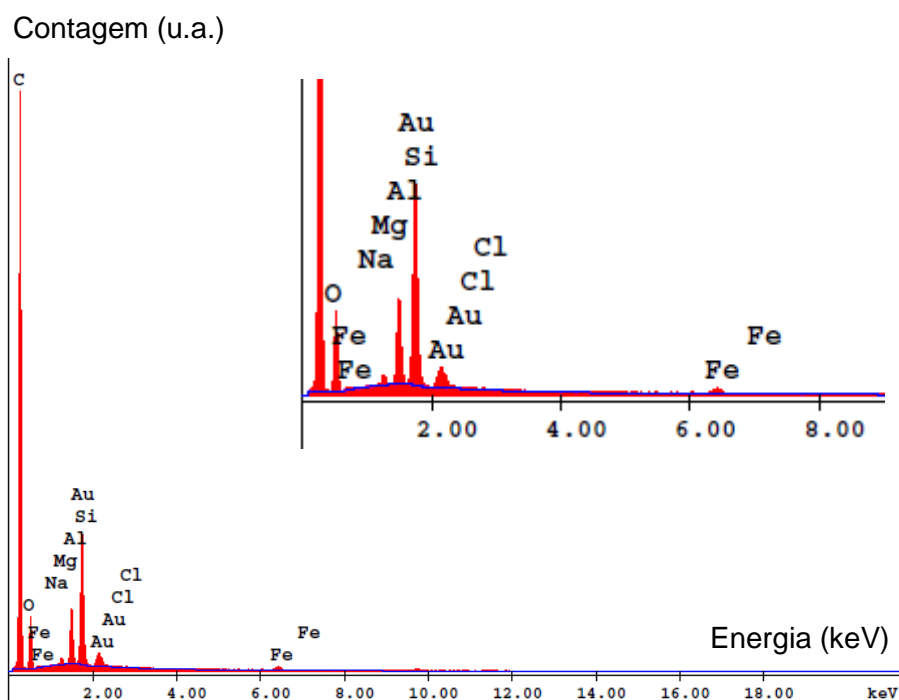


Figura 4.102 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT.

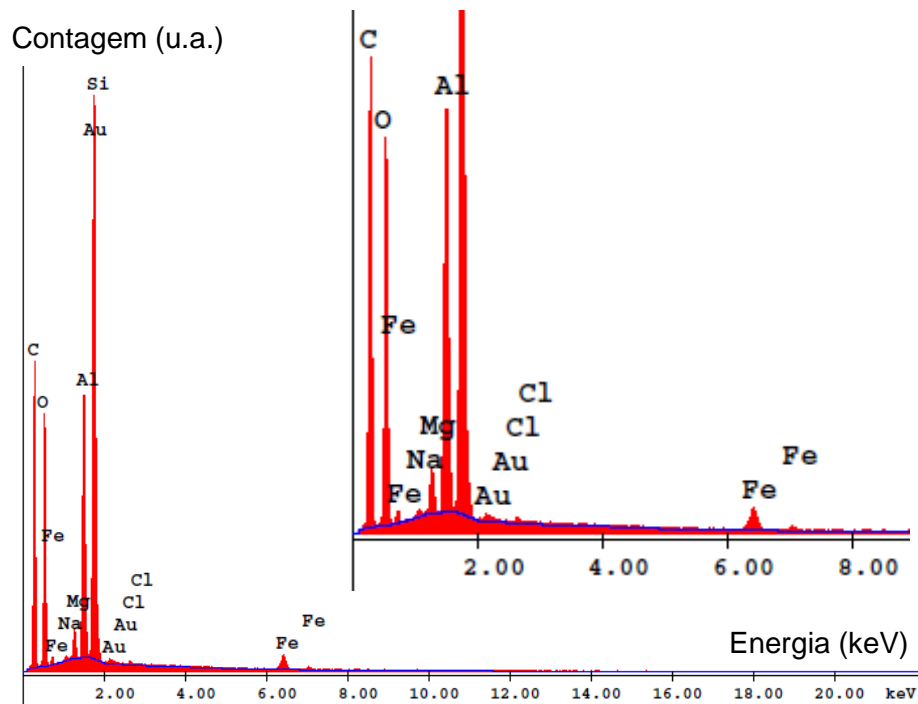


Figura 4.103 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT.

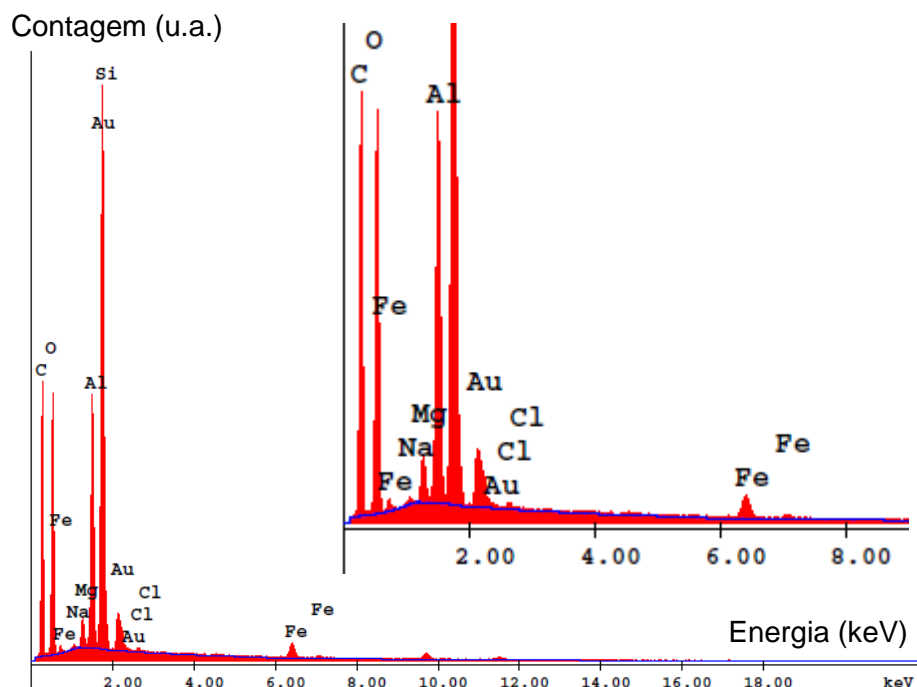


Figura 4.104 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 8,5%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT.

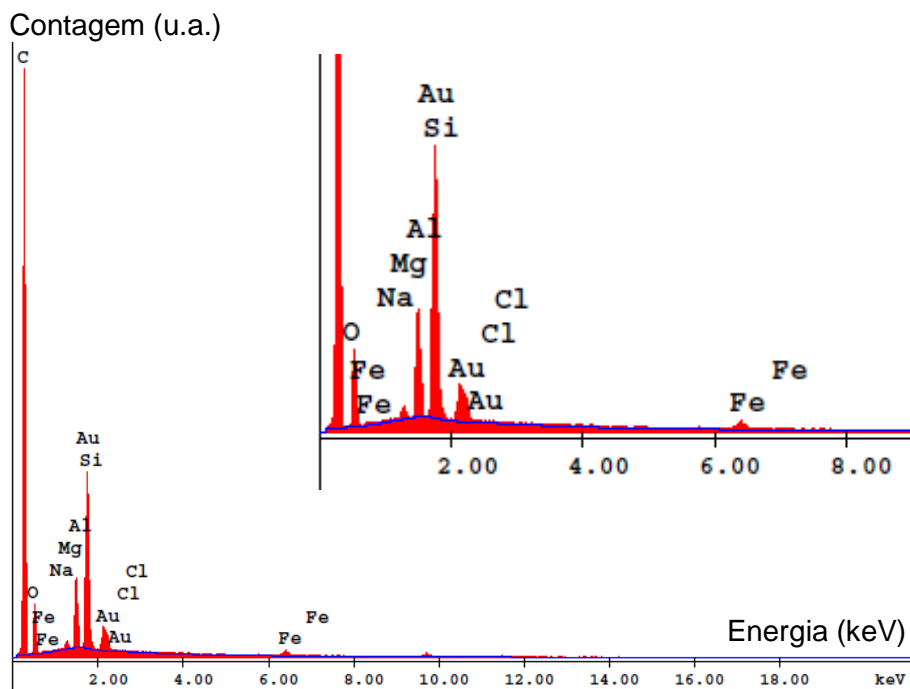


Figura 4.105 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT.

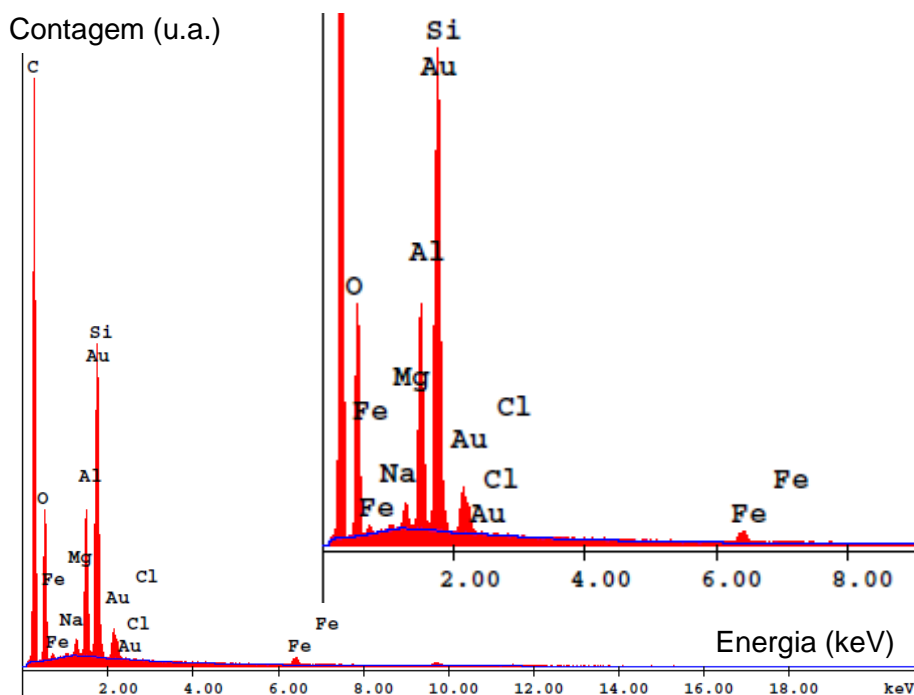


Figura 4.106 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT.

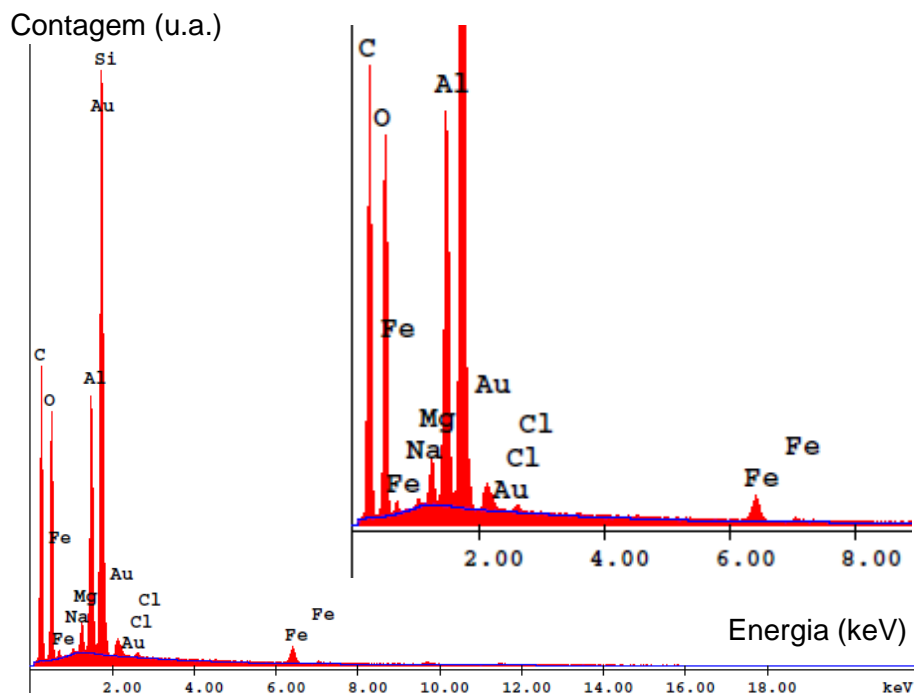


Figura 4.107 Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 1:3 em massa de EVA/OMMT.

Assim, considera-se que o uso do processo de *spray drying* retirou praticamente todo o solvente orgânico das partículas, demonstrando ser um forma eficiente tanto de secagem quanto de eliminação de resíduos de solvente que poderiam alterar as condições de processamento dos polímeros que recebem esse pó concentrado, como por exemplo a redução da estabilidade térmica e o aumento dos processos de degradação durante a mistura no estado fundido.

Também foi utilizado um recurso oferecido pela microanálise chamado *Line* que permite definir uma linha transversal por todo o porta amostra, realizando a microanálise por todo o comprimento dessa linha e traçando um gráfico para cada um dos componentes presentes na amostra. A Figura 4.108 mostra os resultados do uso dessa ferramenta para a amostra pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA

e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT. O resultado demonstra que a distribuição dos diversos componentes detectados ocorre de forma homogênea, não havendo partículas com maior ou menor concentração de componentes. Dessa forma, o processo de spray drying é eficiente na produção de partículas de tamanho médio bastante pequeno e ainda assim garantir a uniformidade dessas partículas contendo os materiais inicialmente preparados em solução, evitando heterogeneidades que possam ser levadas às próximas etapas dos processos de incorporação dos pós concentrados em matrizes poliméricas.

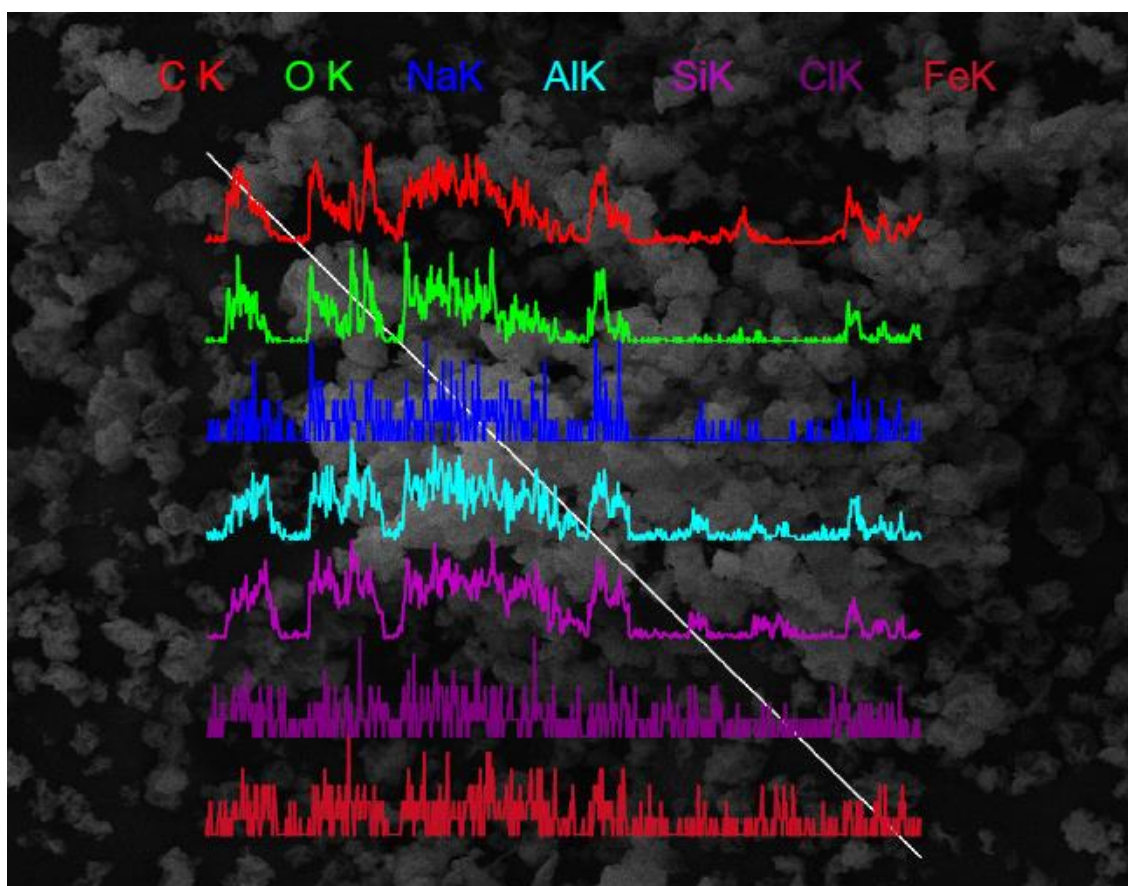


Figura 4.106 Recurso *Line* da Microanálise de raios-X realizada durante a SEM do pó de nanocompósito EVA/OMMT obtido pelo processo de *spray drying*, com 19%VA e proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT.

4.23 Etapa 3D - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

As Figuras 4.107, 4.108 e 4.109 apresentam as curvas de TGA dos pós concentrados de spray drying obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1, 3:1 e 1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D. A Tabela 4.32 mostra os resultados da análise termogravimétrica, com a temperatura de início de decomposição térmica, temperatura de máxima perda de massa e o resíduo dos nanocompósitos determinado à 550 °C.

Nota-se uma pequena tendência de diminuição das temperaturas de início de decomposição térmica quando se compara a matriz com os nanocompósitos, podendo ser atribuída à adição de EVA no sistema que, mesmo em quantidades pequenas, pode ter contribuído para essa redução devido a presença das cadeias de acetato de vinila. Em todas as curvas de TGA, pode ser observada uma pequena perda de massa entre as temperaturas de 300 e 450 °C, referente a decomposição das cadeias de acetato de vinila e liberação de ácido acético, o que evidencia a presença do EVA nos nanocompósitos. Percebe-se que, os nanocompósitos com 1:3 EVA/OMMT apresentam maior liberação de ácido acético, devido a maior quantidade de EVA nessas misturas. A proximidade dos valores obtidos em todos os nanocompósitos demonstra que a adição dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por spray drying não afetam essas temperaturas de maneira a reduzir de forma severa a estabilidade térmica do LLDPE.

Assim, em futuras aplicações do pó concentrado de EVA/OMMT obtido por spray drying, não ocorrerão limitações ao uso para incorporação de matrizes apolares, desde que sejam adicionadas pequenas quantidades, como realizado nesse trabalho. Essa característica é importante tecnologicamente e normalmente é avaliada pela indústria antes da incorporação de aditivos aos seus materiais. A Tabela 4.32 também apresenta o percentual de resíduos dos nanocompósitos à temperatura de 550 °C. Os resultados estão próximos aos valores teóricos calculados de 3,5%, 5,0% e 7,0%. As diferenças observadas já foram analisadas anteriormente, nas análises de TGA da etapa 3B.

Tabela 4.32 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos após a Etapa 3D.

Informações sobre as amostras				T _{início de decomposição} (°C)	T _{máxima perda de massa} (°C)	Resíduo (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*			
3	LLDPE 29	-	-	481,4	502,6	-
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD 1:1	478,0	488,6	3,4
22	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	SD 1:1	468,7	490,7	4,9
23	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	SD 1:1	468,7	499,3	7,2
24	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD 3:1	479,3	500,3	4,0
25	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	SD 3:1	474,0	494,0	4,5
26	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	SD 3:1	471,3	493,7	7,3
27	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	SD 1:3	481,7	503,4	3,5
28	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	SD 1:3	477,3	505,0	5,1
29	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	SD 1:3	479,2	498,7	6,4

(*) Significado da coluna "P": tipo de processamento utilizado (SD = spray drying) e proporção em massa de EVA/OMMT.

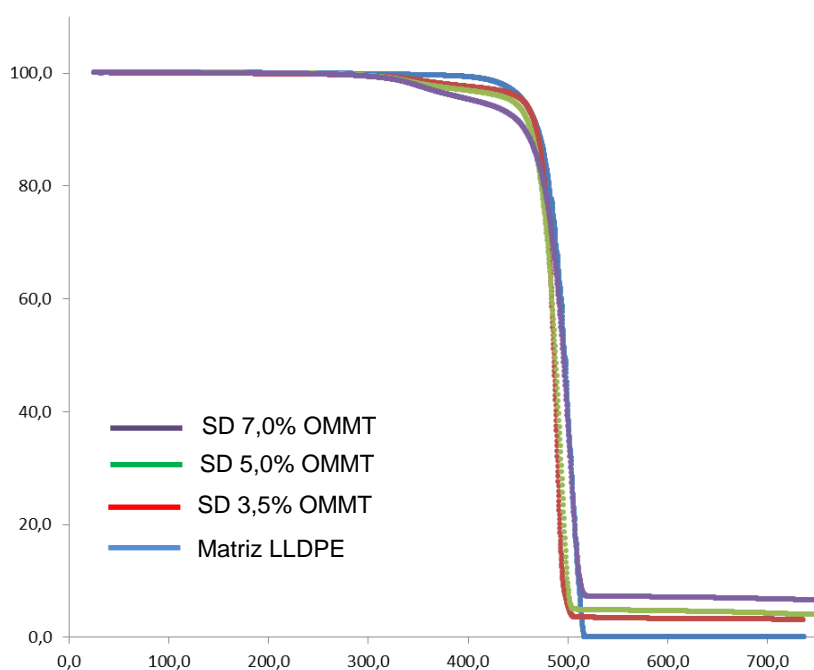


Figura 4.107 Curvas de TGA dos pós concentrados de spray drying obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D.

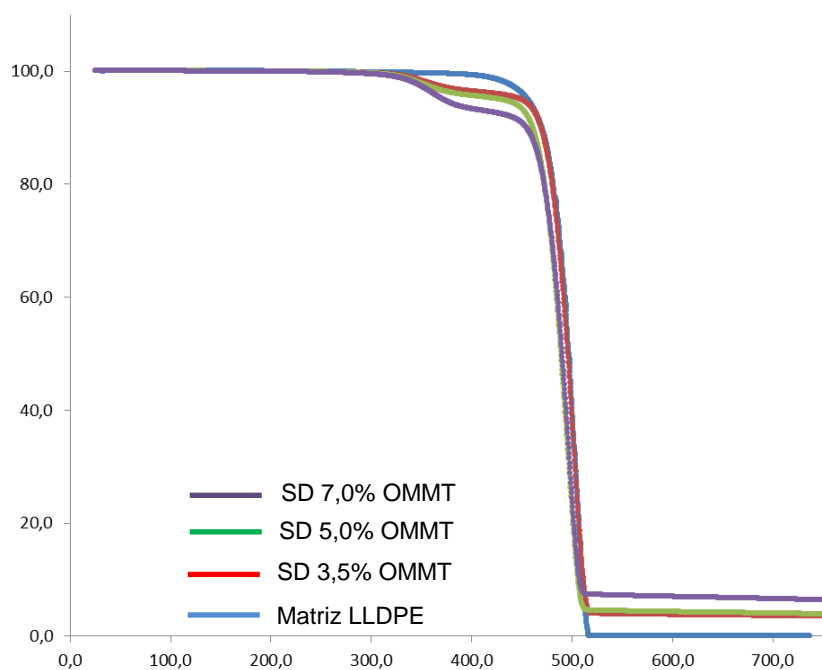


Figura 4.108 Curvas de TGA dos pós concentrados de spray drying obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D.

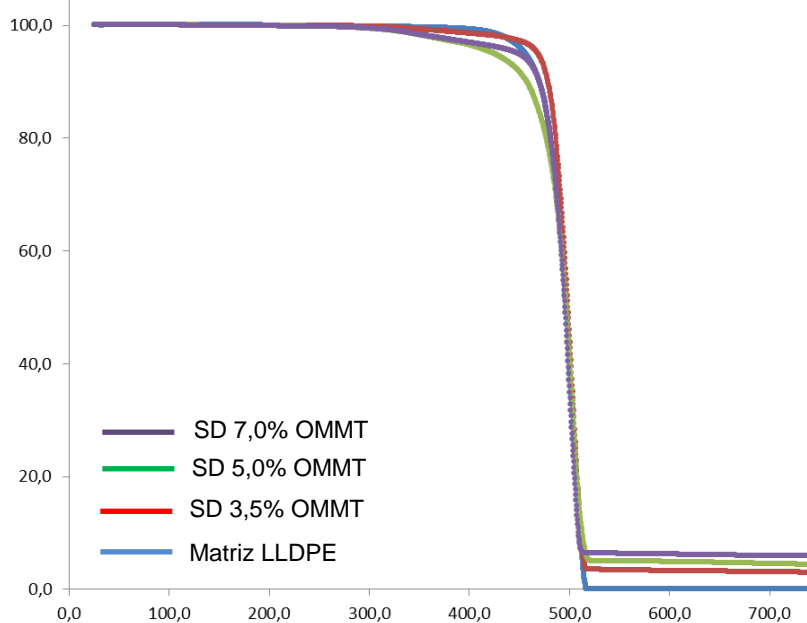


Figura 4.109 Curvas de TGA dos pós concentrados de spray drying obtidos pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3D.

4.24 Etapa 3D - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

As Tabelas 4.33 mostra os resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos nanocompósitos obtidos com a incorporação dos pós concentrados de spray drying após a Etapa 3D, com os valores da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c). Também foram realizados ensaios com os filmes brancos das blendas LLDPE-EVA referentes a cada nanocompósito obtido (identificados por letras). No Apêndice F encontra-se os termogramas de DSC de todos os filmes, no ciclo de resfriamento e 2º ciclo de aquecimento, conforme as Figuras F.1 até F.20.

Buscou-se calcular os valores de grau de cristalinidade considerando que a blenda é imiscível, pois para diversas amostras foi possível detectar uma nova T_c e outra região com ΔH_m indicando uma nova T_m , ambas distintas daquelas encontradas no LLDPE, sendo um indicativo de duas fases cristalinas distintas presentes. Para nanocompósitos e filmes brancos onde a quantidade de EVA final teórica varia entre 2 e 6%, não se detecta a presença da segunda fase, devido ao pequeno %VA nessas misturas (de 0,4 a 1,1%VA teórico). Para nanocompósitos e filmes brancos que possuem de 8,8% a 38,2% de EVA (de 1,7 a 7,3%VA teórico), detecta-se visualmente novas T_c e ΔH_m . Assim, X_c foi calculado para os nanocompósitos utilizando a equação 4.2, anteriormente aplicada.

Nos materiais onde não foi possível detectar ΔH_m do EVA nos termogramas do Apêndice F, a primeira parte da equação 4.2 referente a fração da fase EVA ficou igual a zero. O valor da fração das fases LLDPE e EVA foram calculados teoricamente para cada filme e o valor dos resíduos de TGA foram retirados da Tabela 4.32 do item 4.23 (Etapa 3D - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA). O valor utilizado para a entalpia de fusão cristalina do LLDPE 100% cristalino foi de 140,6 J/g e para o EVA (19%VA) 100% cristalino foi estimado

em 107,9 J/g para o EVA com 19%VA. Esses valores foram usados nos cálculos de X_c do item 4.13 e foram novamente utilizados nessa etapa.

Tabela 4.33 Resultados da calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos filmes com adição dos pós concentrados de *spray drying*, obtidos após a Etapa 3D, com os valores da temperatura de cristalização (T_c) (LLDPE e EVA), temperatura de fusão cristalina (T_m) (LLDPE), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) (LLDPE e EVA) e o grau de cristalinidade (X_c).

Informações sobre as amostras				T_c (°C) LLDPE	T_c (°C) EVA	T_m (°C)	ΔH_m LLDPE (J/g)	ΔH_m EVA (J/g)	X_c (%)
	Matriz - MFI	% argila	P*						
3	LLDPE 29	-	-	110	-	122	63,8	-	45
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:1	109	-	121	54,0	-	37
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	109	-	122	58,6	-	39
22	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:1	110	-	122	53,2	0,1	36
E	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	108	69	121	57,2	0,6	37
23	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:1	109	-	121	51,8	0,5	35
H	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	108	69	121	54,1	1,1	34
24	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	3:1	109	-	121	54,6	0,3	33
A	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	109	69	122	50,5	1,7	30
25	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	3:1	109	67	121	47,3	1,7	26
D	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	108	69	122	42,8	3,8	23
26	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	3:1	109	67	121	38,2	4,1	20
G	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	107	69	118	37,0	4,8	18
27	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:3	109	-	122	59,6	-	43
C	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	109	-	122	61,2	-	43
28	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:3	109	-	122	56,2	-	41
F	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	108	-	122	58,3	-	40
29	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:3	108	-	122	55,4	-	40
I	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	108	-	122	59,4	-	40
P	EVA 2,1	-	-	-	70	86	-	31,1	29

(*) Significado da coluna "P": proporção em massa de EVA/OMMT.

A Figura 4.110 mostra um gráfico que organiza os resultados de X_c em função do %EVA teórico final de cada filme obtido. Pode-se observar que existe uma relação direta entre o aumento do %EVA (e conseqüentemente o aumento do %VA) e a redução de X_c , o que era esperado. Também pode-se

observar o efeito da adição dos pós concentrados de EVA/OMMT na matriz de LLDPE (Figura 4.110).

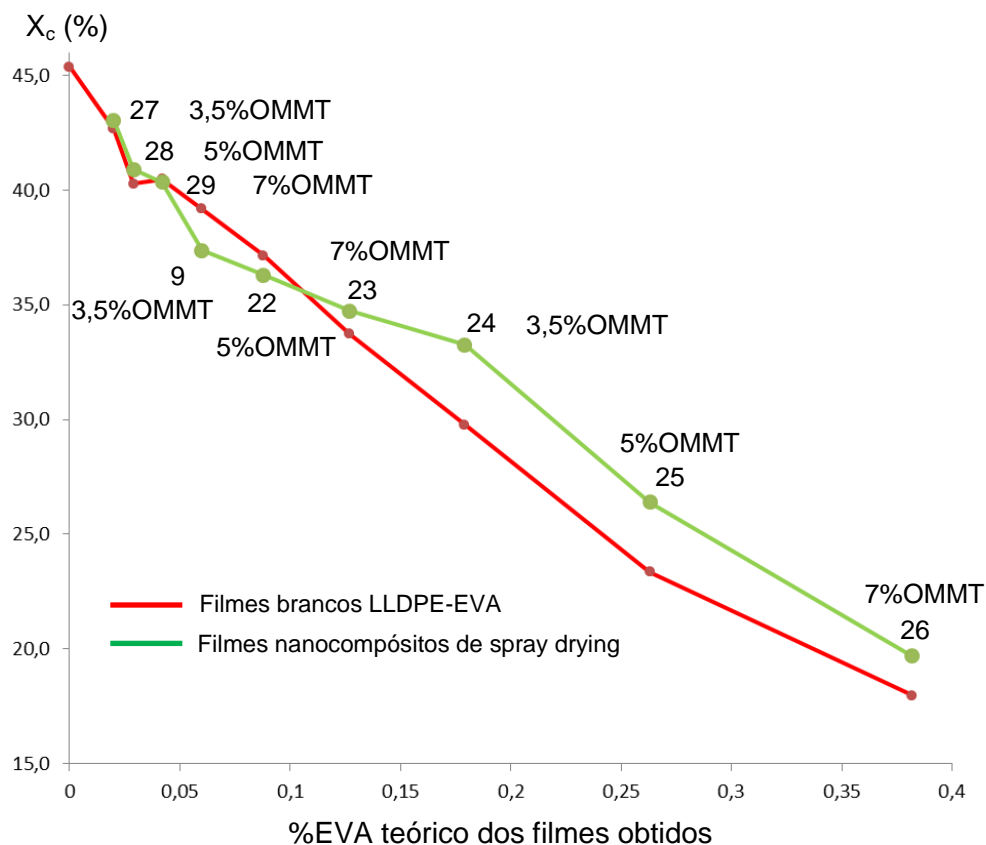


Figura 4.110 Gráfico dos resultados de grau de cristalinidade em função do %EVA teórico presente nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração presente na Tabela 4.33).

Observa-se que, à partir da amostra 23 até a amostra 26, o grau de cristalinidade das amostras é maior que o detectado nos filmes brancos de LLDPE-EVA, indicando uma possível ação da argila como agente nucleante na cristalização. Nota-se também que o ΔH_m da fase EVA diminui com a adição do pó concentrado de EVA/OMMT quando se compara com o filme branco respectivo ao nanocompósito analisado. Ao mesmo tempo, para as amostras 24, 25 e 26, a adição do pó concentrado de EVA/OMMT aumenta o ΔH_m da

fase LLDPE. Assim, pode-se supor que a cristalização é facilitada preferencialmente na matriz de LLDPE desses nanocompósitos, podendo ser um indício da dispersão da argila além dos domínios de EVA e atuando como agente nucleante na cristalização da matriz, corroborando com os resultados de T_c para esses nanocompósitos.

4.25 Etapa 3D - Análise dinâmico-mecânica dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

Os resultados de DMA foram utilizados para se determinar a temperatura on-set para a relaxação γ no módulo de perda, aceitando que essa temperatura refere-se à temperatura de transição vítrea (T_g), conforme discutido anteriormente. Os resultados de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) de todos os filmes obtidos se encontram nas Figuras de 4.111 à 4.119. A Tabela 4.34 mostra os valores de T_g para todos os filmes obtidos após a etapa 3B. A obtenção da temperatura on-set para a relaxação γ no módulo de perda foi realizada conforme definido no item 4.7.

Os valores da temperatura de transição vítrea estão todos em uma faixa de -109,9 a -118,5 °C. Para a maioria dos nanocompósitos, a T_g aumentou em comparação com filme branco de LLDPE-EVA. Apenas nas amostras 22 e 29 o efeito foi inverso. O maior aumento da T_g ocorreu para as amostras 9 e 24, ambas com adição de 3,5% de argila. Possivelmente, para esses nanocompósitos pode ter ocorrido uma melhor dispersão das lamelas de argila, obtendo uma maior interação entre a nanocarga e a matriz, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas. Os resultados de DRX para os pós concentrados utilizados nesses dois nanocompósitos mostraram que a intercalação da argila pelo EVA nesses pós foi mais efetiva (Tabela 4.29).

Tabela 4.34 Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), para os filmes obtidos com os pós concentrados de *spray drying* após a etapa 3D; T_g calculadas a partir da temperatura on-set para a relaxação γ do módulo de perda.

Informações sobre as amostras				T_g (°C)
	Matriz - MFI	% argila	P*	
3	LLDPE 29	-	-	-114,3
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:1	-109,9
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-116,0
22	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:1	-118,5
E	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-115,1
23	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:1	-114,2
H	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-115,2
24	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	3:1	-113,8
A	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-116,8
25	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	3:1	-115,4
D	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-115,8
26	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	3:1	-114,3
G	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-114,9
27	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:3	-112,3
C	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-114,2
28	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:3	-113,0
F	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-114,9
29	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:3	-114,9
I	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	-114,2
P	EVA 2,1	-	-	-16,3

(*) Significado da coluna "P": proporção em massa de EVA/OMMT.

A influência da argila no módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E') pode ser observada nas Figuras de 4.111 à 4.119. Em geral, nota-se um aumento tanto de E'' quanto de E' com a adição dos pós concentrados de EVA-OMMT em comparação com as blendas LLDPE-EVA. Como dito anteriormente, os resultados de E'' e E' estão relacionados diretamente à morfologia obtida nos filmes produzidos, sendo que o aumento de ambos indica uma melhor dispersão da argila na matriz, bem como uma melhor interação entre carga-polímero. A existência de grandes tactóides e a baixa interação da nanocarga com a matriz polimérica, ao contrário, reduziria os valores de E'' e E' .

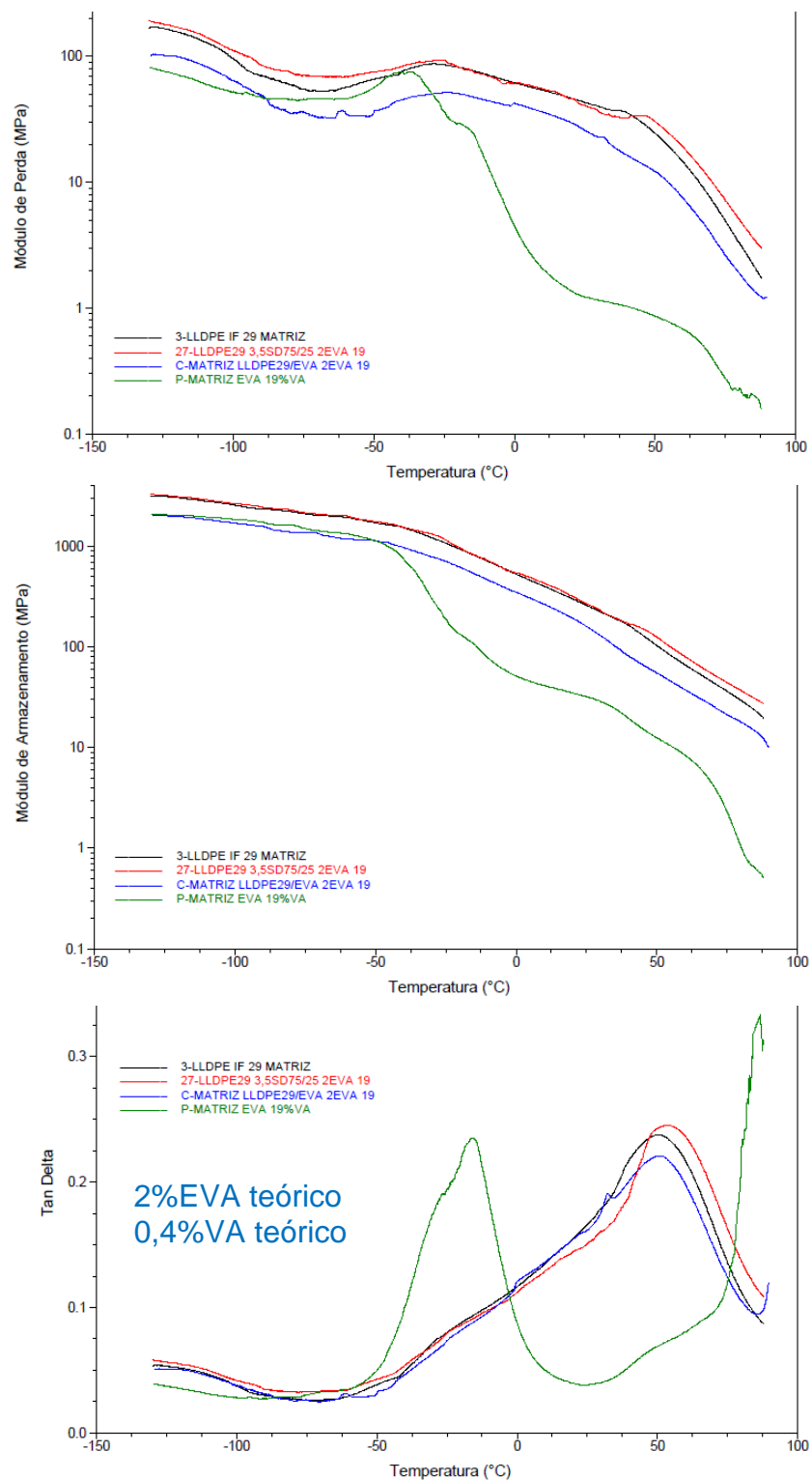


Figura 4.111 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

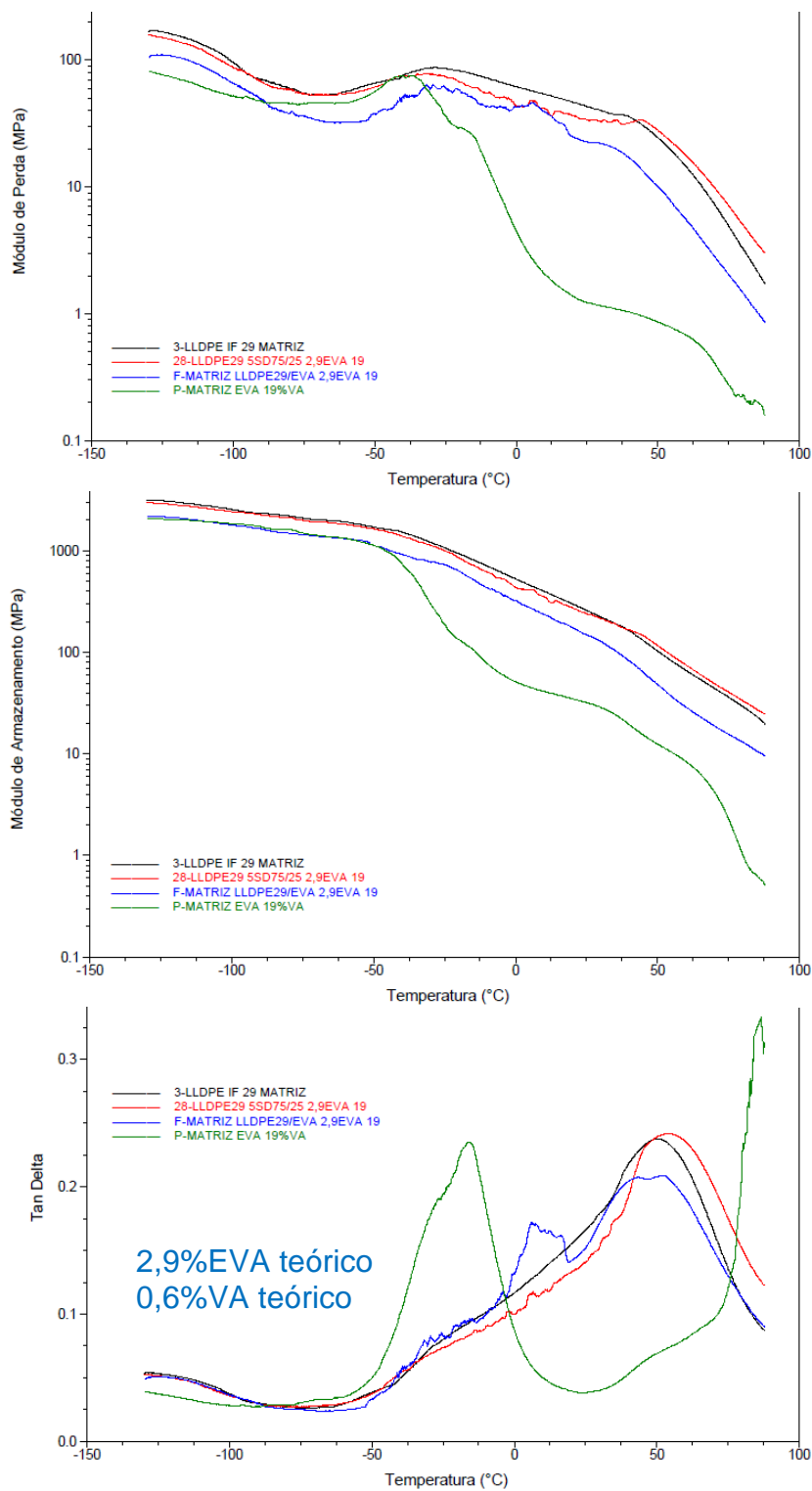


Figura 4.112 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 2,9%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

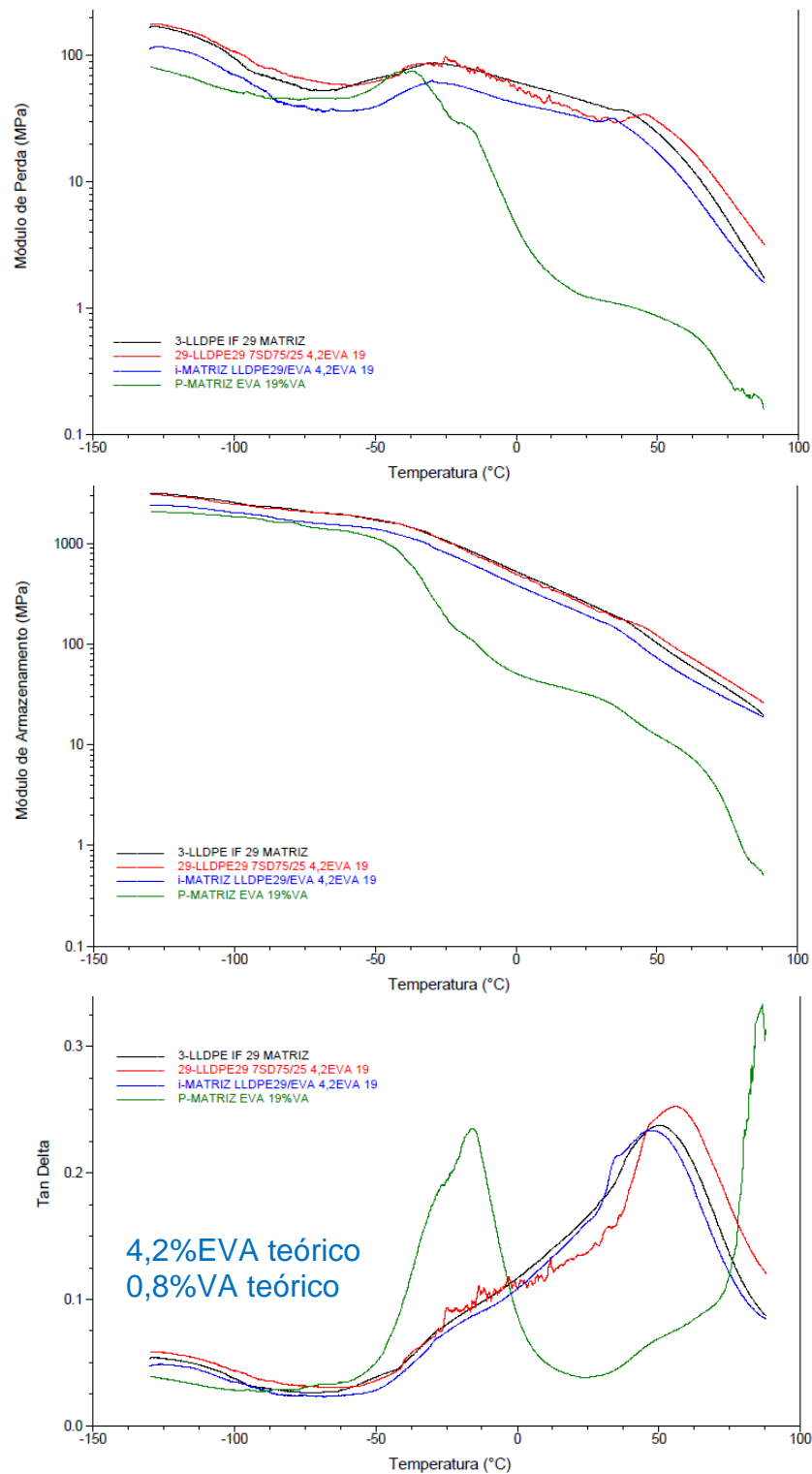


Figura 4.113 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 4,2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

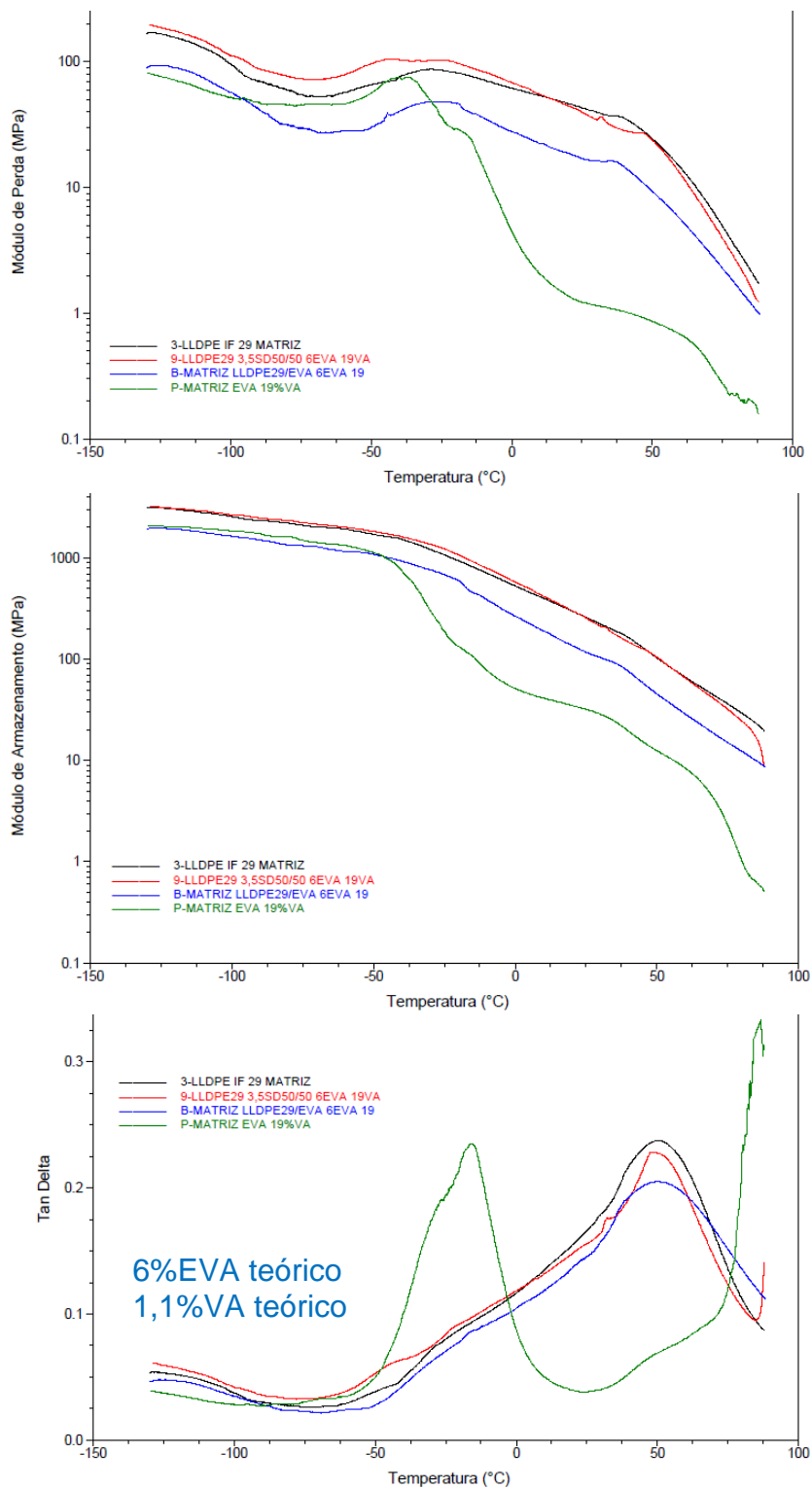


Figura 4.114 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 6%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

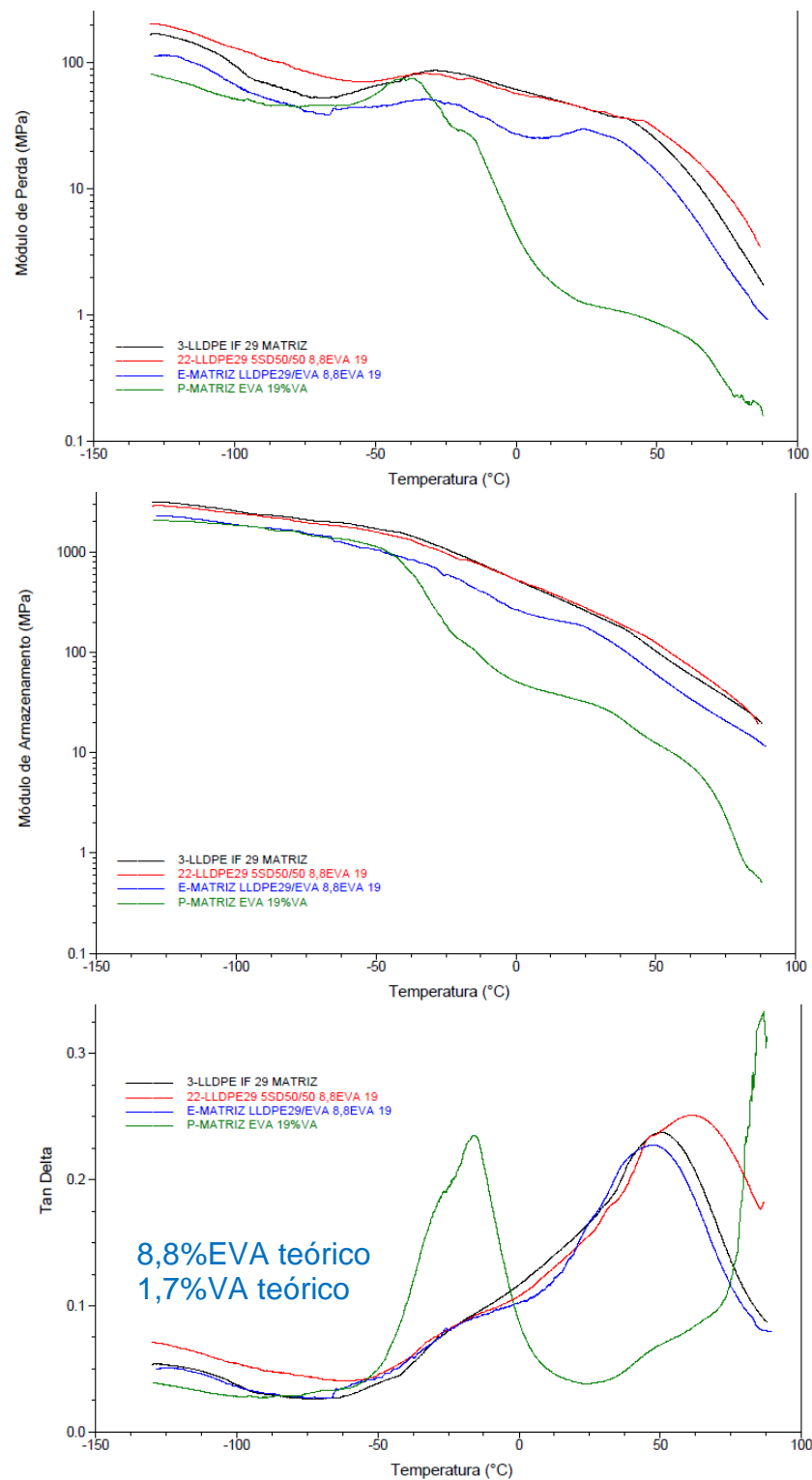


Figura 4.115 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmica-mecânica em função dos 8,8%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

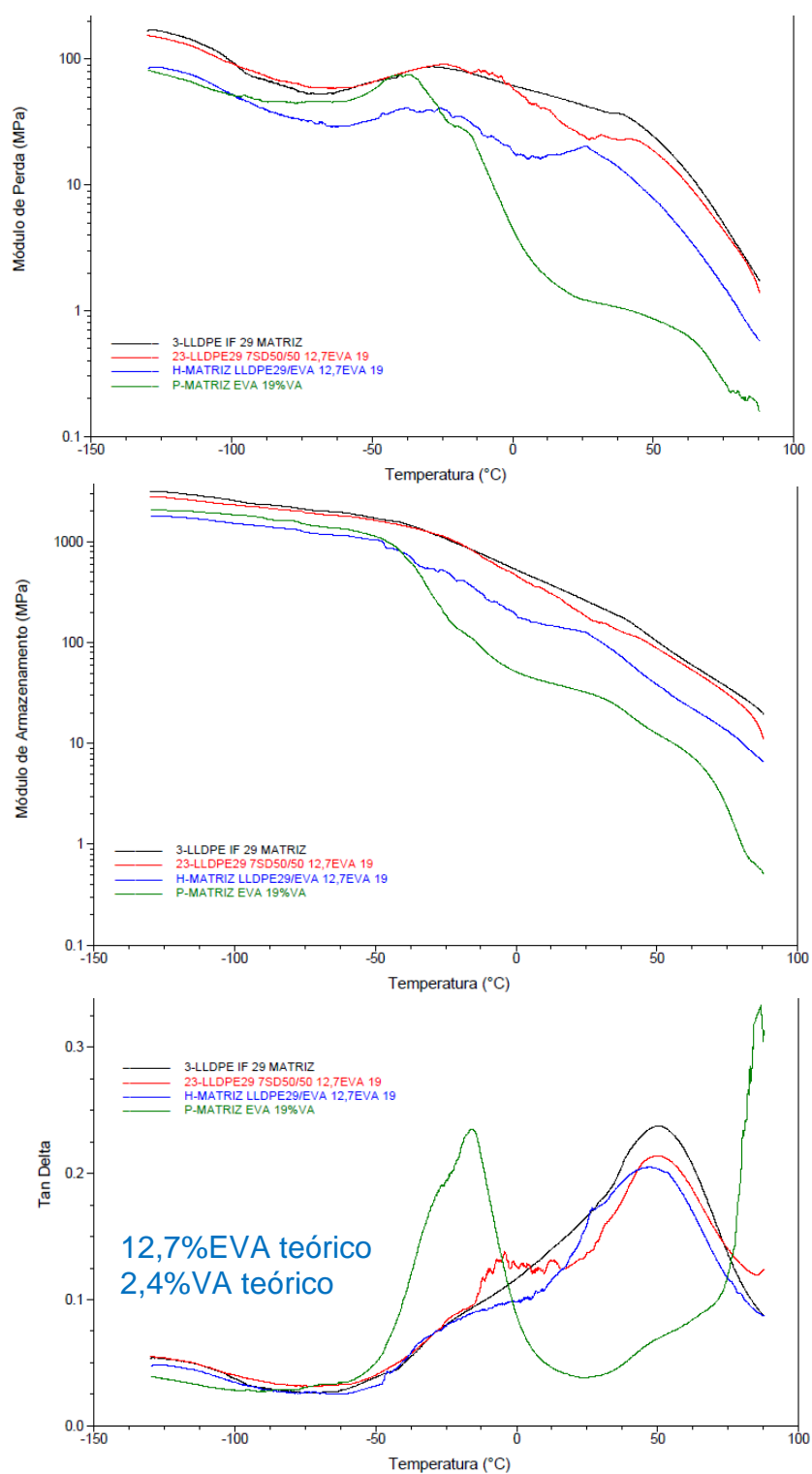


Figura 4.116 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 12,7%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

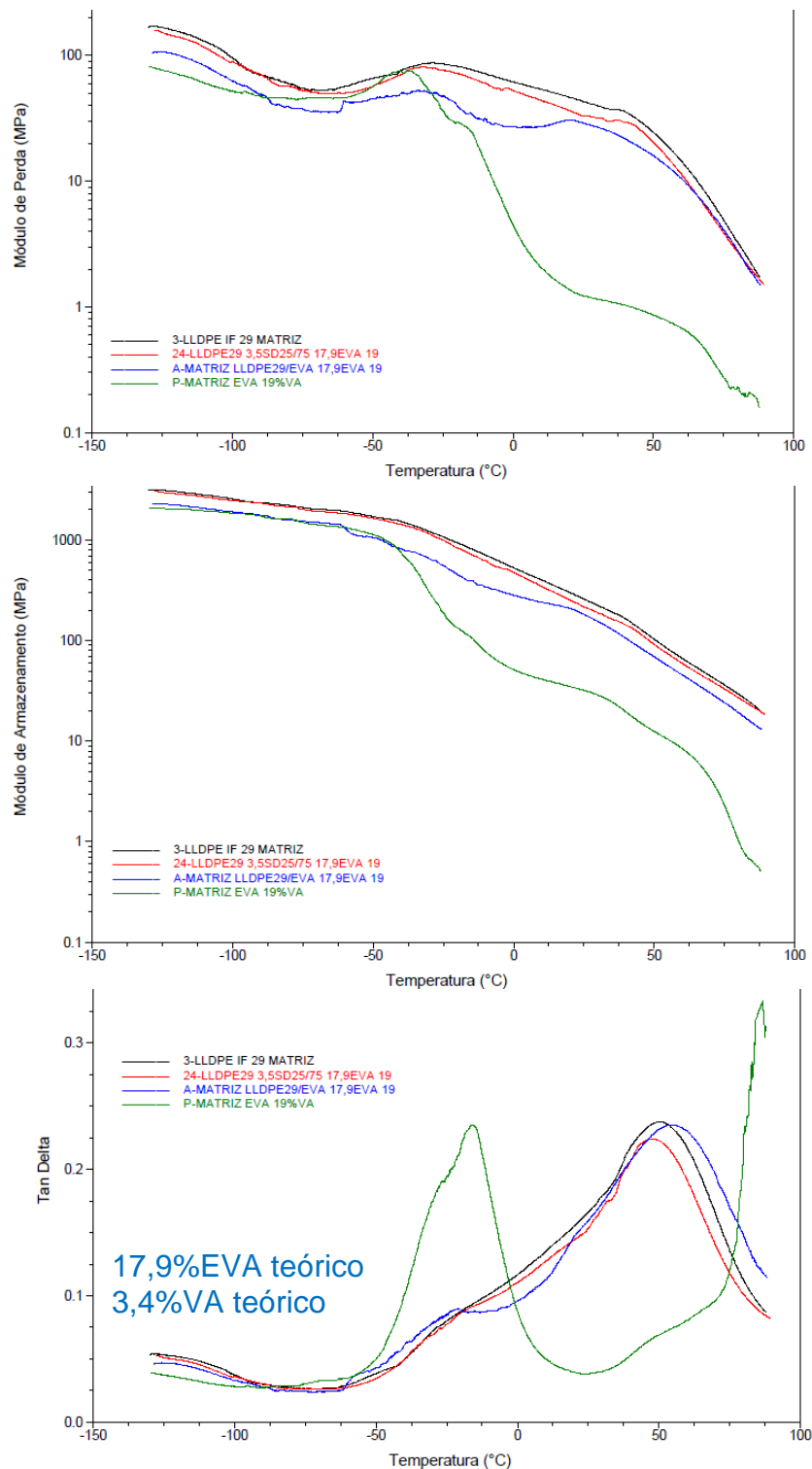


Figura 4.117 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 17,9%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

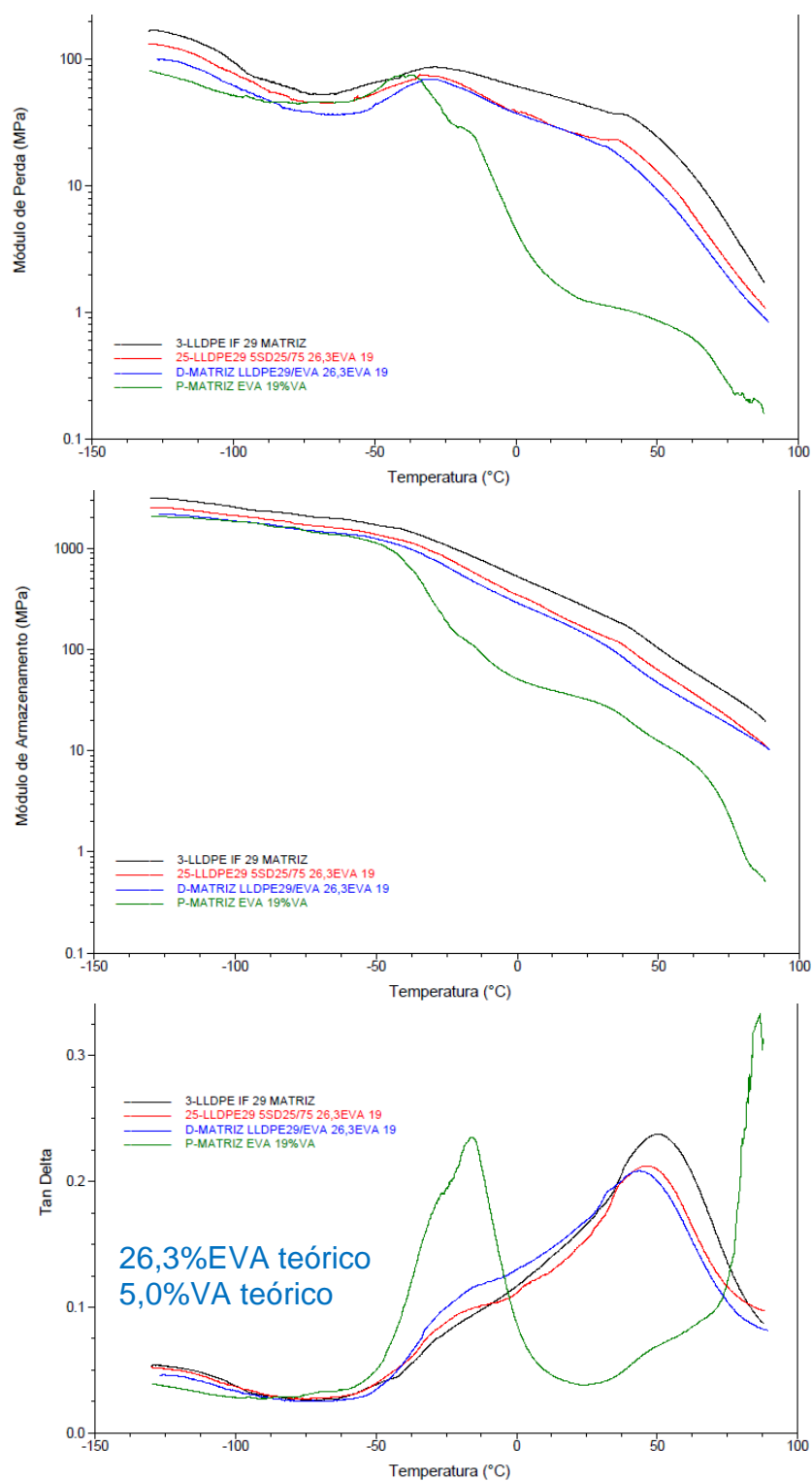


Figura 4.118 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 26,7%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

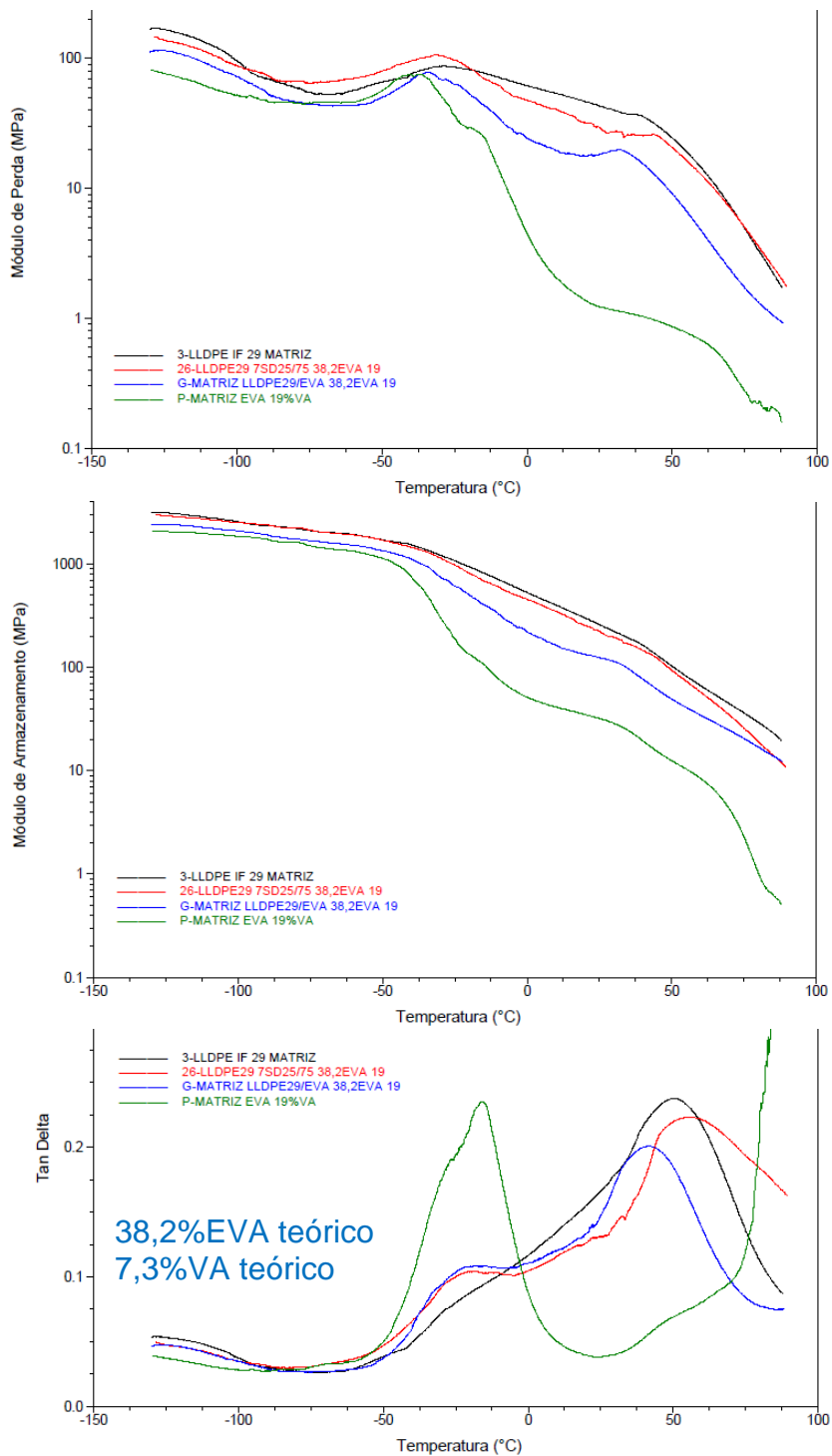


Figura 4.119 Módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tan delta ($\tan \delta$) obtidos por análise dinâmico-mecânica em função dos 38,2%EVA teórico nos filmes brancos de LLDPE-EVA e dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D (amostras identificadas conforme a numeração da Tabela 4.34).

Mesmo para filmes com 38,2%EVA teórico (7,3%VA teórico), ocorreu um aumento tanto de E'' quanto de E' com a adição dos pós concentrados de EVA-OMMT em comparação com as blendas LLDPE-EVA. A presença da argila, possivelmente melhor dispersa, aumenta a interação com a matriz no nanocompósito, praticamente eliminando o efeito da redução dos módulos E'' quanto de E' quando se adiciona somente EVA à matriz de LLDPE. Além desse efeito, também detectou-se o aumento da T_g , como relatado anteriormente, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas.

Analisando os resultados de Tan delta ($\tan\delta$), nota-se ruídos e pequenos aumentos do valor de $\tan\delta$ próximo a temperatura de máximo $\tan\delta$ calculado para o EVA, indicando a presença de EVA em quantidade suficiente para ser detectada nas análises de DMA. As mudanças são quase imperceptíveis nos filmes com 2%VA. De 2,9%VA até 4,2%VA, ocorreram ruídos no $\tan\delta$ na faixa de temperatura de -50 a 20 °C, possivelmente devido ao aumento do %VA nos filmes e também devido a possíveis erros de medição relacionados às condições de ensaio e das amostras.

Com 6%VA, as mudanças são pequenas, mas pode-se notar o aumento de $\tan\delta$ próximo a temperatura de máximo $\tan\delta$ calculado para o EVA. De 8,8% até 38,2% EVA (de 1,7 a 7,3%VA) nota-se claramente o aumento gradativo do valor de $\tan\delta$ na faixa analisada, o que indica a relaxação do EVA na blenda. Nota-se na maioria dos filmes de nanocompósitos uma pequena tendência de diminuição da intensidade do $\tan\delta$ nessa região representativa da fase EVA, quando se compara com os filmes brancos de LLDPE-EVA. Mesmo nos filmes de nanocompósito com 17,9 a 38,2%EVA (1,7 a 7,3%VA), existe essa tendência de diminuição do $\tan\delta$. Uma possível explicação para essa diminuição seria uma melhoria na interação entre a matriz de LLDPE e a fase EVA quando a argila está presente, mesmo com o aumento do %VA no sistema. Essa explicação é reforçada com o fato de que o grau de cristalinidade das amostras 24, 25 e 26 foi maior que a cristalinidade dos filmes brancos respectivos, conforme relatado no item 4.24.

Com relação a análise da miscibilidade da blenda LLDPE-EVA, a presença da T_g do EVA tanto nos filmes brancos quanto nos nanocompósitos é um indicativo de que a blenda é imiscível. Para os filmes brancos de LLDPE-EVA, a adição de EVA diminuiu um pouco a T_g do LLDPE em praticamente todos os casos, mas quando se analisa os nanocompósitos, a presença de argila aumenta o valor de T_g conforme discutido anteriormente. Os resultados de DMA auxiliaram no entendimento das propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas dos materiais estudados e também na compreensão da morfologia dos nanocompósitos, auxiliando na interpretação dos dados de TEM e DRX.

4.26 Etapa 3D - Microscopia óptica confocal de varredura a laser dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

Os filmes foram caracterizados através de microscopia óptica, pela técnica chamada microscopia óptica confocal de varredura a laser. Utilizou-se um acessório de luz polarizada, para verificar regiões com possível concentração de tensões. Também foi realizada a análise da rugosidade das amostras através da interpretação das imagens obtidas, utilizando o *software* do microscópio (*Software Olympus*). Todos os filmes apresentam um tom amarelado e em algumas imagens apareceram pontos avermelhados que estavam presentes no substrato amarelo. Porém, pode-se visualizar perfeitamente todas as superfícies dos filmes, destacando todos os defeitos e imperfeições superficiais. A imagem a laser obtida tanto em 2D quanto em 3D eliminam essa interação com o substrato, permitindo avaliar a qualidade dos filmes obtidos. O Apêndice G apresenta os resultados para todos os filmes obtidos após a etapa 3.D, nas Figuras G.1 à G.27.

A Figura 4.120 apresenta os resultados de microscopia (Confocal) dos filmes dos nanocompósitos, com aumento de 50 vezes, obtidas com imagem a laser e óptica 2D. Eles estão na ordem e identificação feita através da numeração da Tabela 4.35.

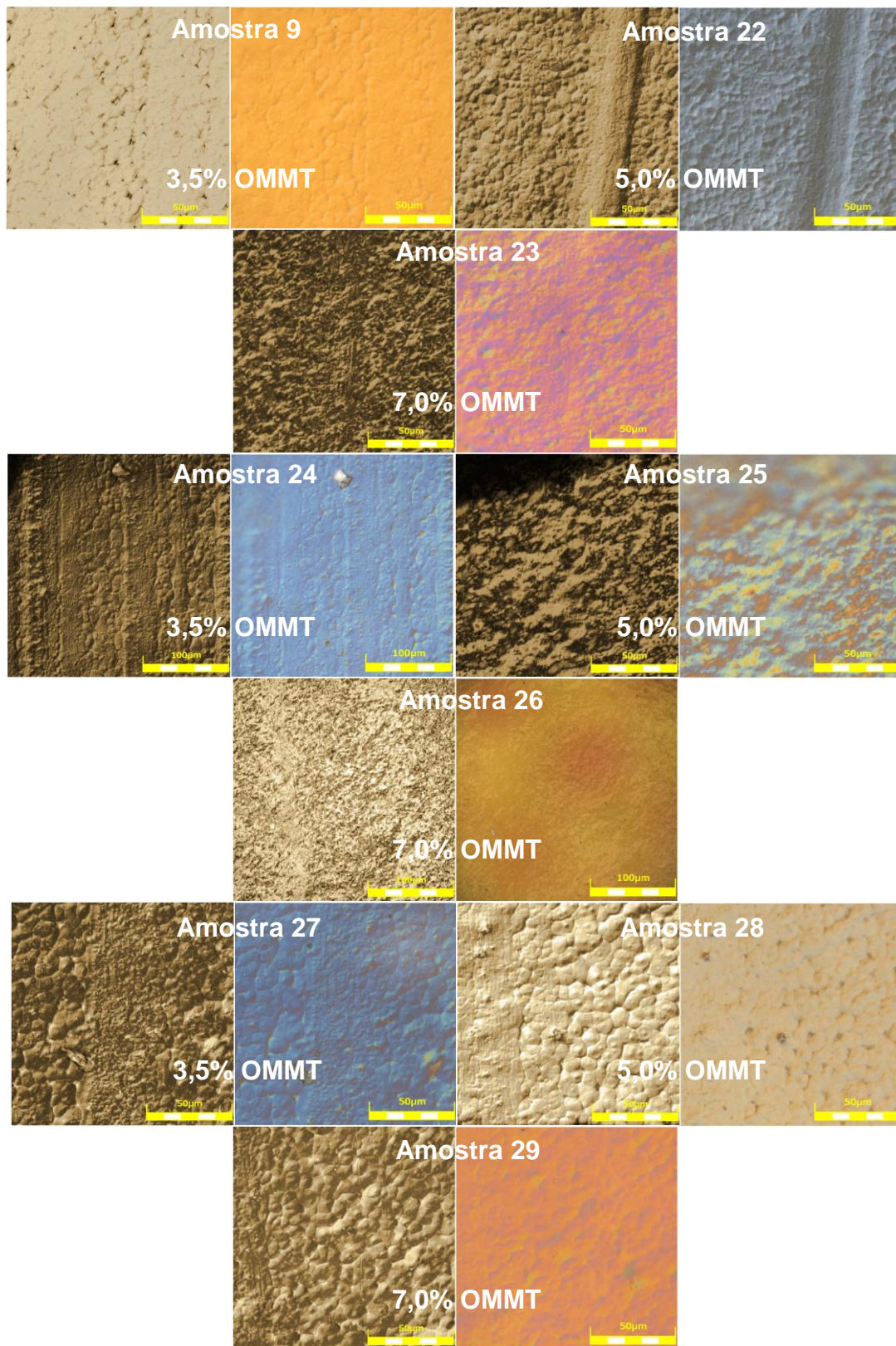


Figura 4.120 Micrografias (Confocal) dos filmes de nanocompósitos, conforme identificação numérica da tabela 4.35 (Imagem a laser e óptica; aumento de 50x; escala = 50 µm).

Os filmes de nanocompósitos obtidos apresentam superfície com característica nodular, característica da matriz de LLDPE, como já detectado na análise dos resultados da etapa 3B. Nota-se também o efeito de mudança de coloração devido ao uso da luz polarizada nas imagens ópticas, indicando concentrações de tensões durante o processamento dos filmes. Visualmente, os filmes apresentam poucos defeitos, poros e impurezas, como já percebido anteriormente para os filmes de LLDPE de MFI 29, na etapa 3B.

O software Olympus realiza a medição da rugosidade, conforme a análise das imagens do Apêndice G. A Tabela 4.35 mostra as medidas de rugosidade Ra (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos. Existe uma tendência de diminuição da rugosidade quando se aumenta a proporção de argila no pó concentrado utilizado (3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA/OMMT), desde que seja fixando o percentual de argila utilizado (3,5, 5,0 e 7,0% de OMMT), com exceção da amostra 9 que apresentou baixa rugosidade em comparação com as amostras 24 e 27. Assim, quando se usa um pó concentrado com maior proporção de argila em relação ao EVA, em geral obtêm-se uma redução da rugosidade da matriz, mantendo-se o mesmo percentual de argila incorporada na matriz.

Tabela 4.35 Medida de rugosidade Ra (μm) para as micrografias (Confocal) dos filmes obtidos após a etapa 3D.

Informações sobre as amostras				Rugosidade Ra (μm)
	Matriz - MFI	% argila	P*	
24	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	3:1	0,101
25	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	3:1	0,059
26	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	3:1	0,289
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:1	0,015
22	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:1	0,024
23	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:1	0,095
27	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:3	0,056
28	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:3	0,013
29	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:3	0,032

(*) Significado da coluna "P": proporção em massa de EVA/OMMT.

A microscopia óptica confocal de varredura a laser mostrou-se bastante útil na caracterização da superfície dos filmes obtidos. Existe muito potencial para utilização dessa técnica, pois a preparação das amostras é menos trabalhosa em comparação com outras técnicas de microscopia normalmente utilizadas. Existe a possibilidade de se obter aumentos significativos utilizando os recursos ópticos e digitais do sistema e também é possível trabalhar com a análise de superfícies de fratura de materiais.

4.27 Etapa 3D - Microscopia eletrônica de transmissão dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

Para avaliar os efeitos dos diferentes processos de obtenção na morfologia dos nanocompósitos, foi realizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Os resultados de TEM para todos os filmes de nanocompósitos obtidos após a etapa 3D são apresentados nas Figuras 4.121 à 4.138, ordenadas utilizando o valor do %VA teórico dos nanocompósitos de forma crescente.

As Figuras 4.121 à 4.126 mostram as micrografias (TEM) das amostras 27, 28 e 29, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de *spray drying* (na proporção 1:3 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente. Observa-se a presença de tactóides grandes e pequenos alinhados em relação ao fluxo de material durante a extrusão do filme. Existem algumas regiões com a presença de intercalação e lamelas individualizadas.

De forma geral, existem diversos tactóides de tamanho menor e algumas regiões com lamelas intercaladas. Com o pequeno aumento do %EVA e conseqüentemente do %VA nessas amostras (0,4, 0,6 e 0,8%VA), a tendência de intercalação das lamelas de argila é aparentemente menor do que os outros nanocompósitos obtidos na etapa 3D. Não há grandes diferenças de morfologia entre as amostras 27, 28 e 29.

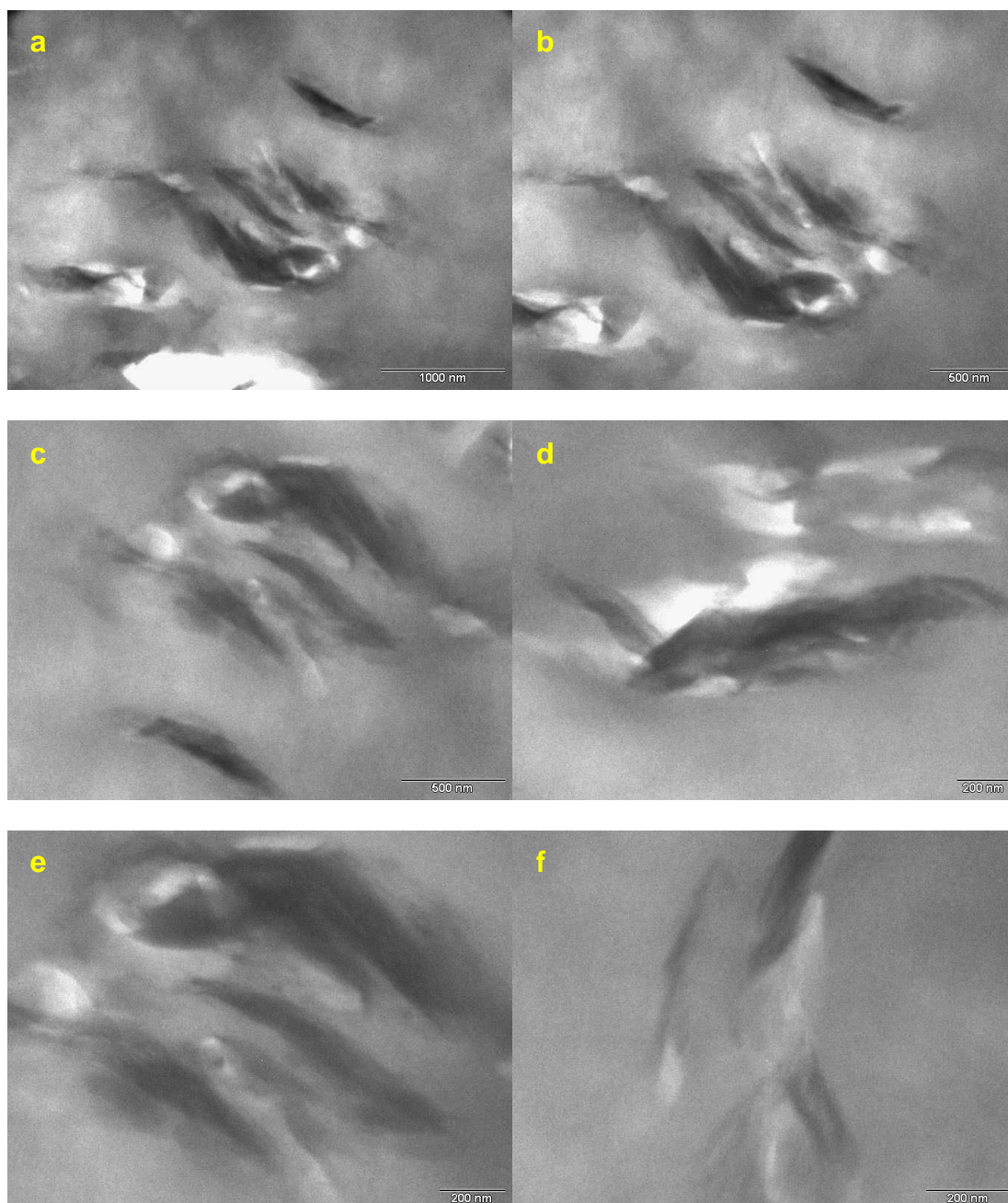


Figura 4.121 Micrografias (TEM) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 2%EVA teórico e 0,4%VA teórico final.

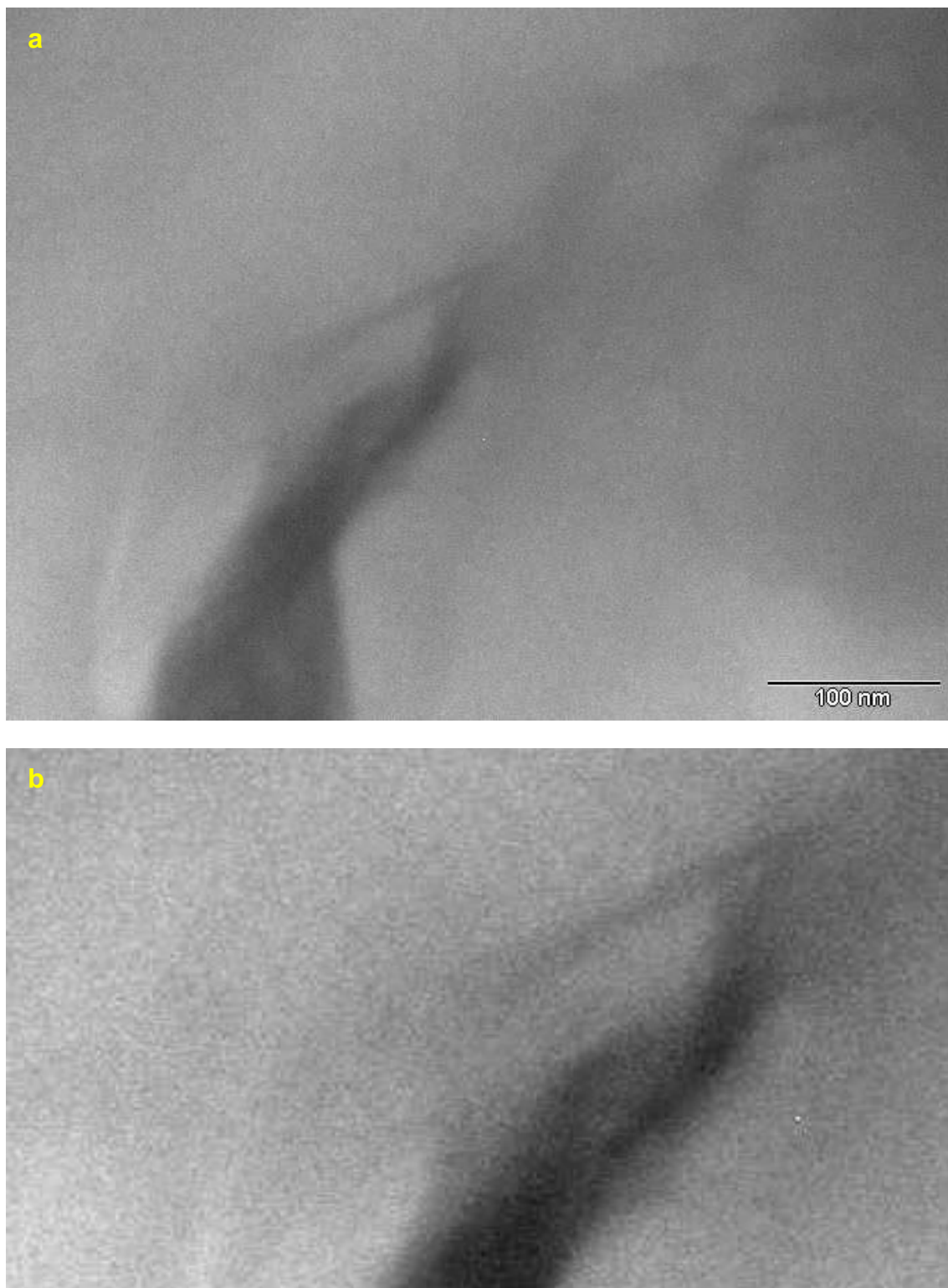


Figura 4.122 Micrografias (TEM) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

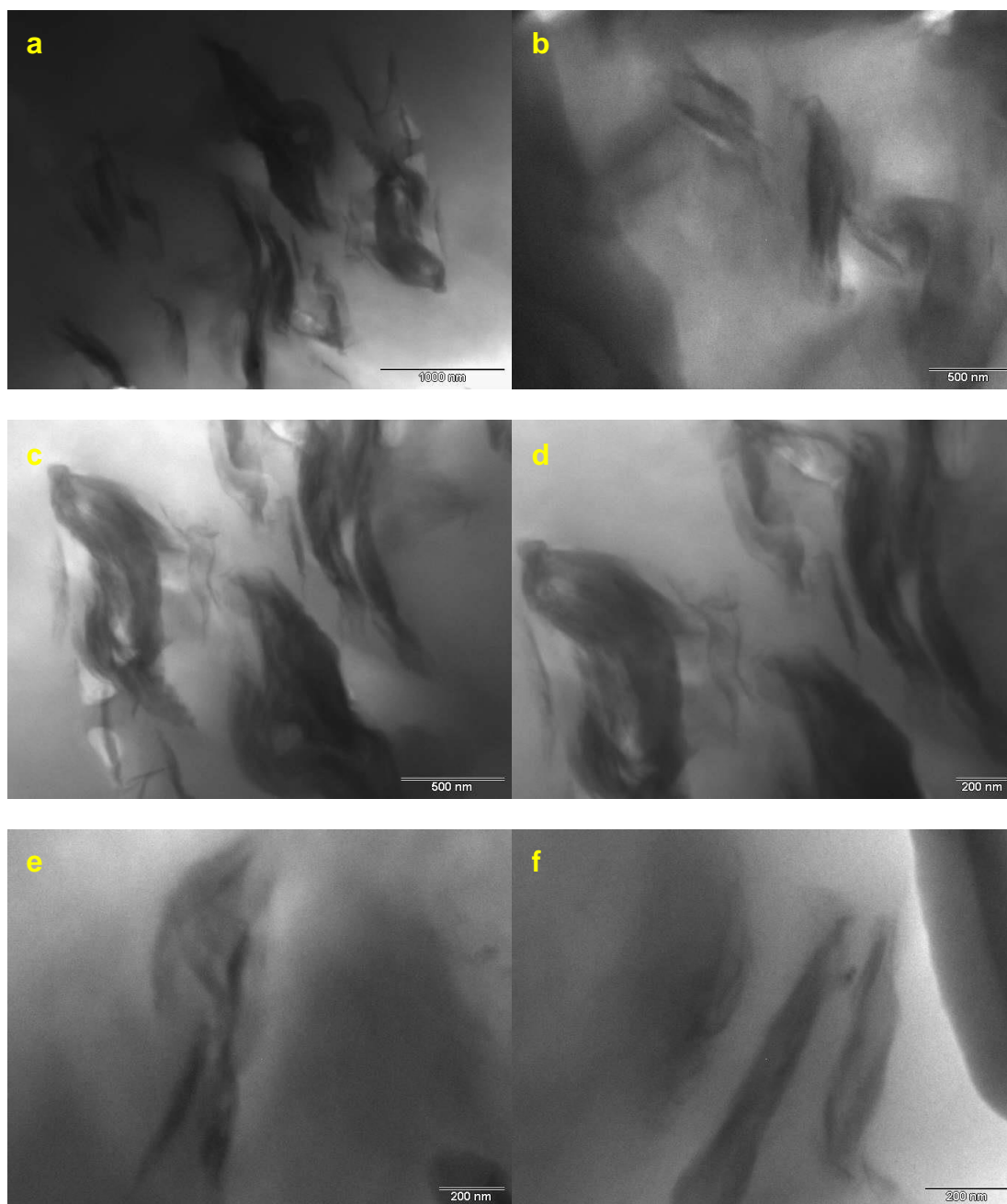


Figura 4.123 Micrografias (TEM) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 2,9%EVA teórico e 0,6%VA teórico final.



Figura 4.124 Micrografias (TEM) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

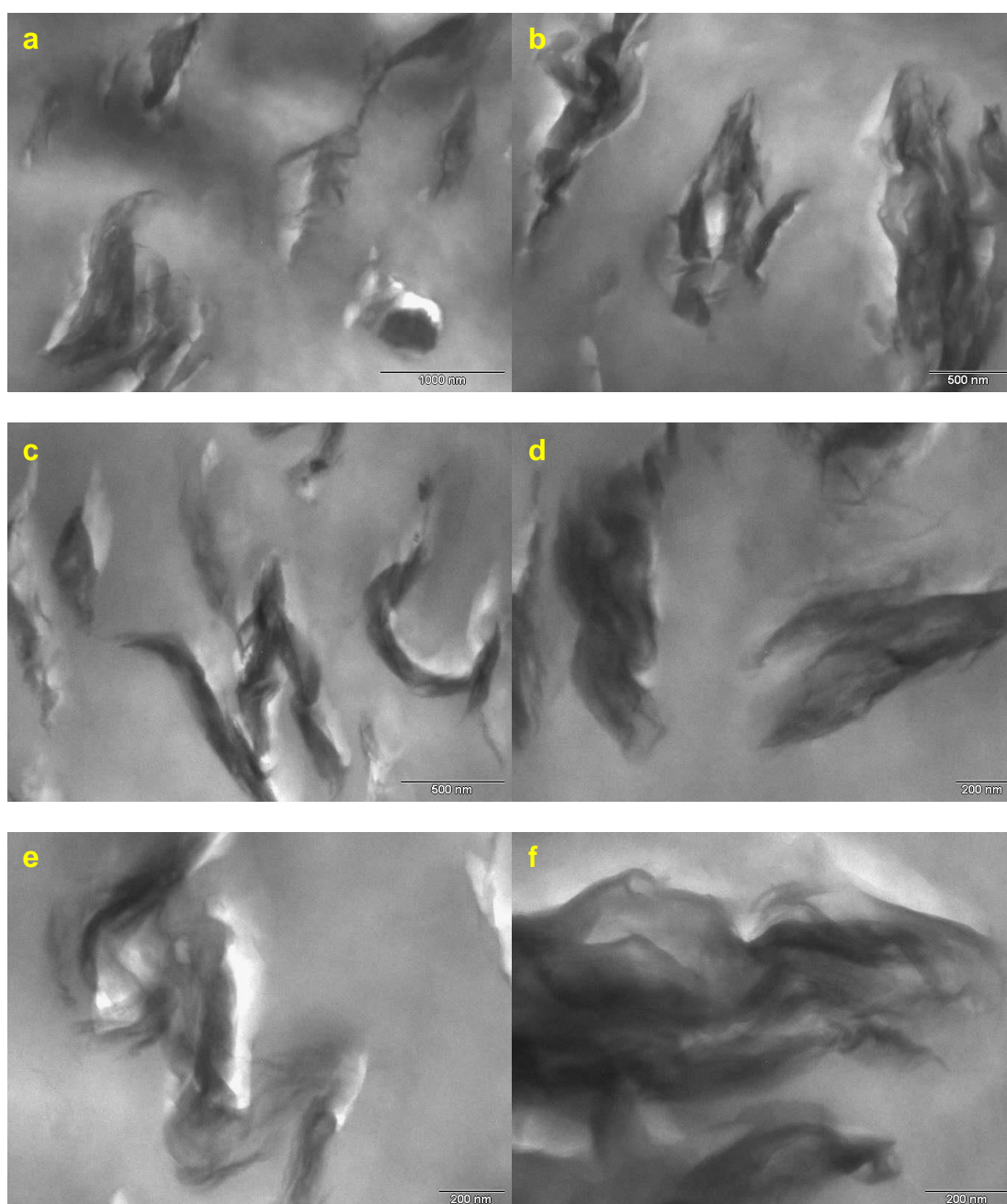


Figura 4.125 Micrografias (TEM) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 4,2%EVA teórico e 0,8%VA teórico final.

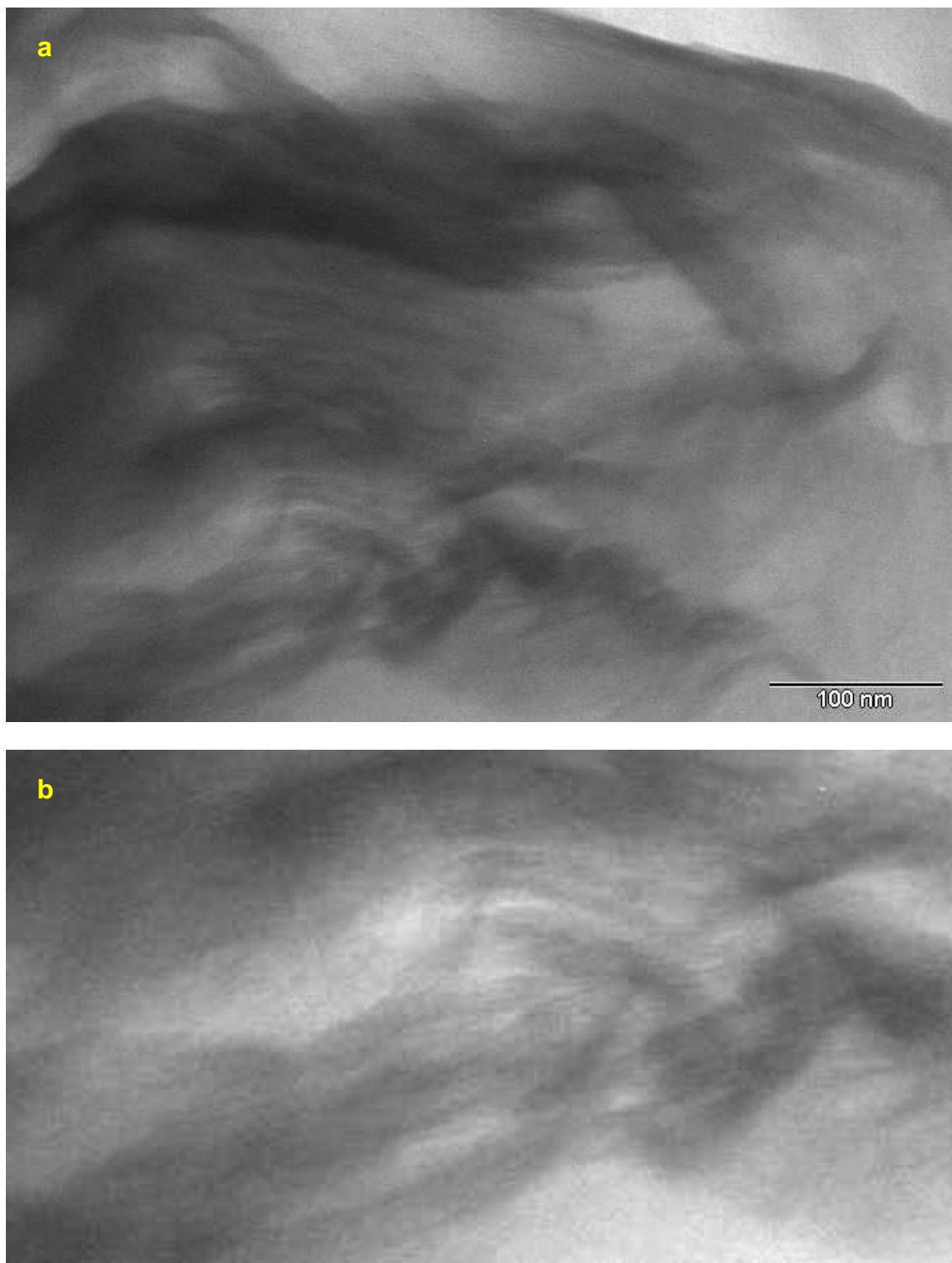


Figura 4.126 Micrografias (TEM) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

As Figuras 4.127 à 4.132 mostram as micrografias (TEM) das amostras 9, 22 e 23, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 1:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente. Observa-se que as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão em comparação com os nanocompósitos onde a proporção em massa de EVA/OMMT era de 1:3.

Com o aumento do %EVA e conseqüentemente o aumento do %VA nesses nanocompósitos (de 1,1 a 2,4%VA), é possível perceber o aumento do espaçamento entre as lamelas de argila, indicando intercalação em diversas regiões e exfoliação em pequena proporção, como visualizado nas Figuras 4.130 e 4.132. O uso do pó concentrado de spray drying na proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT nesses nanocompósitos pode ter contribuído para esse resultado, pois o espaçamento basal das lamelas de argila foi maior para esse concentrado em comparação com o de proporção 1:3 em massa de EVA/OMMT. O aumento da dimensão das regiões onde a argila está presente e o maior espaçamento entre as lamelas de argila podem estar permitindo a penetração das cadeias poliméricas da matriz de LLDPE.

As morfologias obtidas para as amostras 22 e 23 aparentam estar melhores que a amostra 9, que anteriormente havia apresentado os melhores resultados da etapa 3B, quando estudada juntamente com outras amostras que utilizaram matrizes com MFI diferentes e pós concentrados que utilizaram EVA's com %VA diferentes e processos de obtenção por spray drying, Drais e extrusora.

Os resultados do grau de cristalinidade também indicaram que, à partir da amostra 23, X_c é maior que o detectado nos filmes brancos de LLDPE-EVA, indicando uma possível ação da argila como agente nucleante na cristalização.

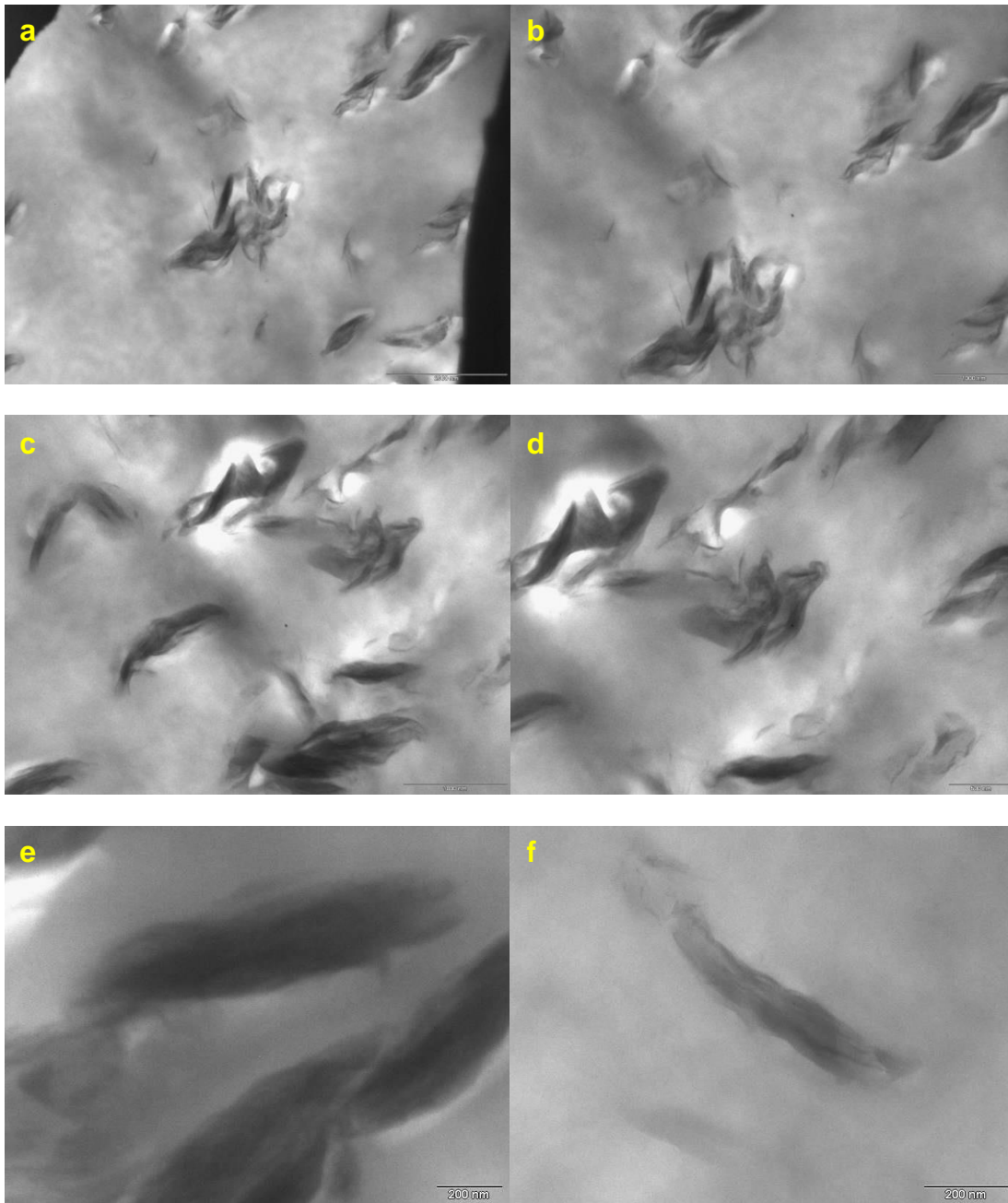


Figura 4.127 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 1000 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 6%EVA teórico e 1,1%VA teórico final.

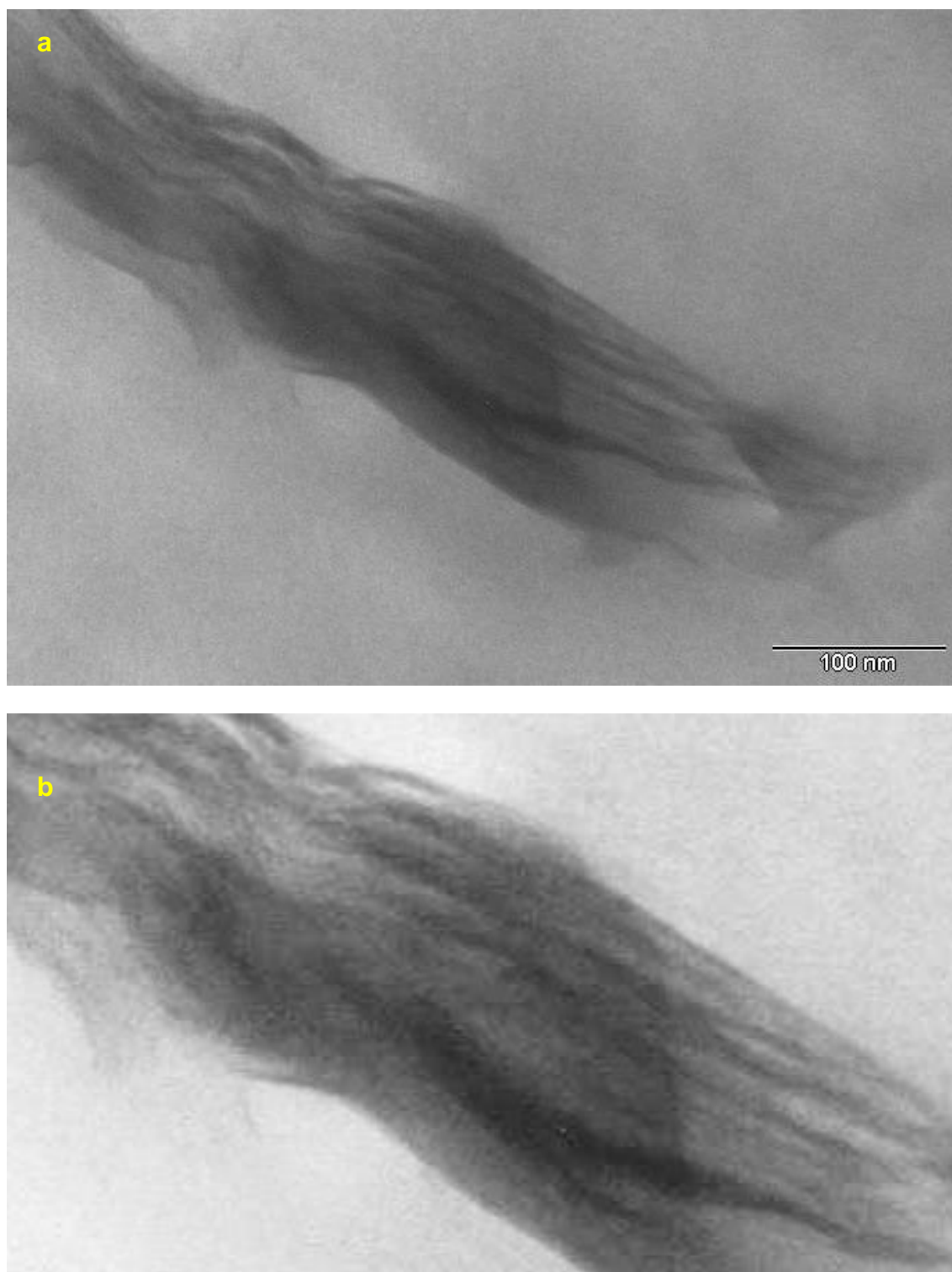


Figura 4.128 Micrografias (TEM) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

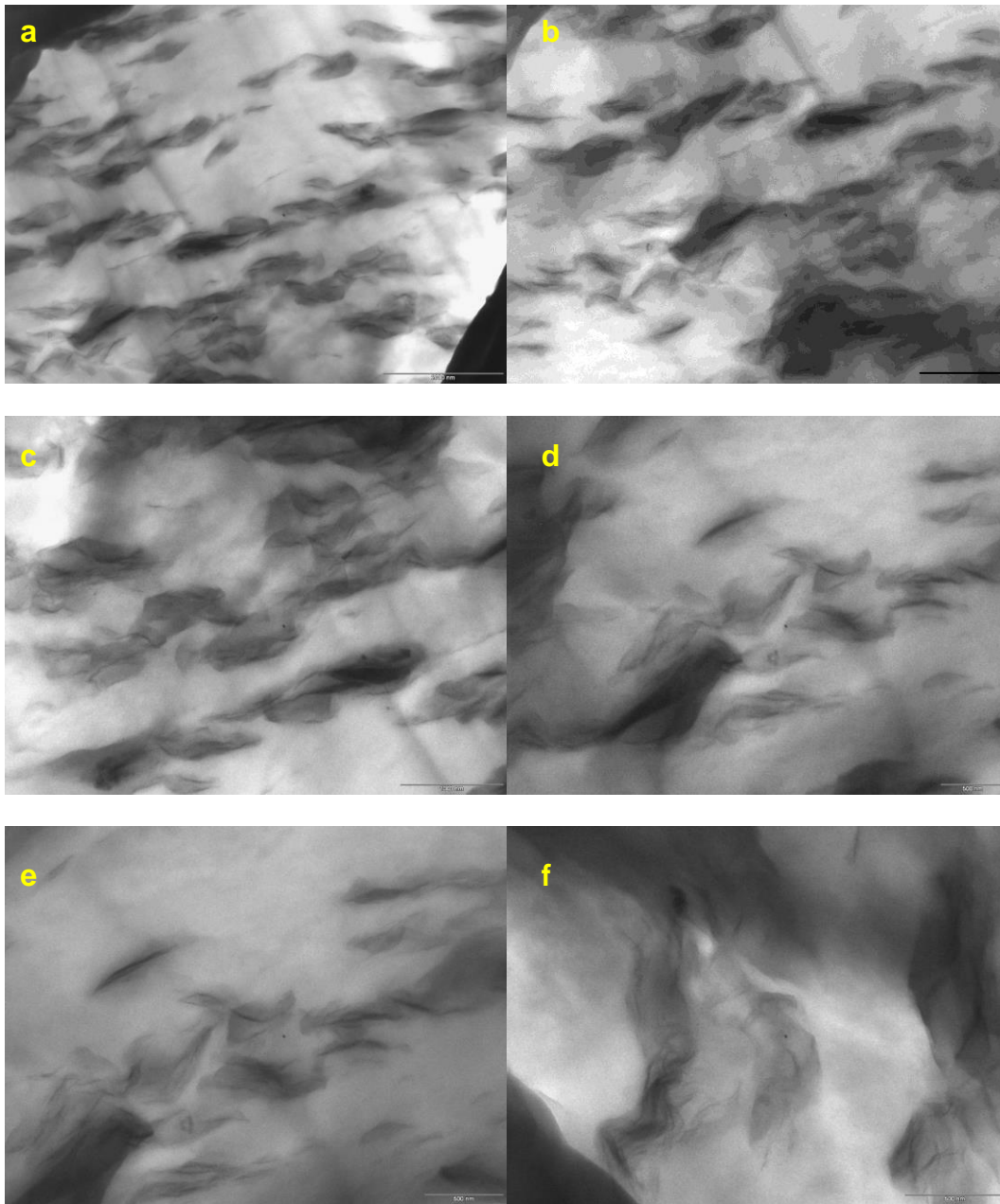


Figura 4.129 Micrografias (TEM) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 2000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 1000 nm; d) 25000x; escala = 500 nm; e) 31000x; escala = 500 nm; f) 40000x; escala = 500 nm; 8,8%EVA teórico e 1,7%VA teórico final.

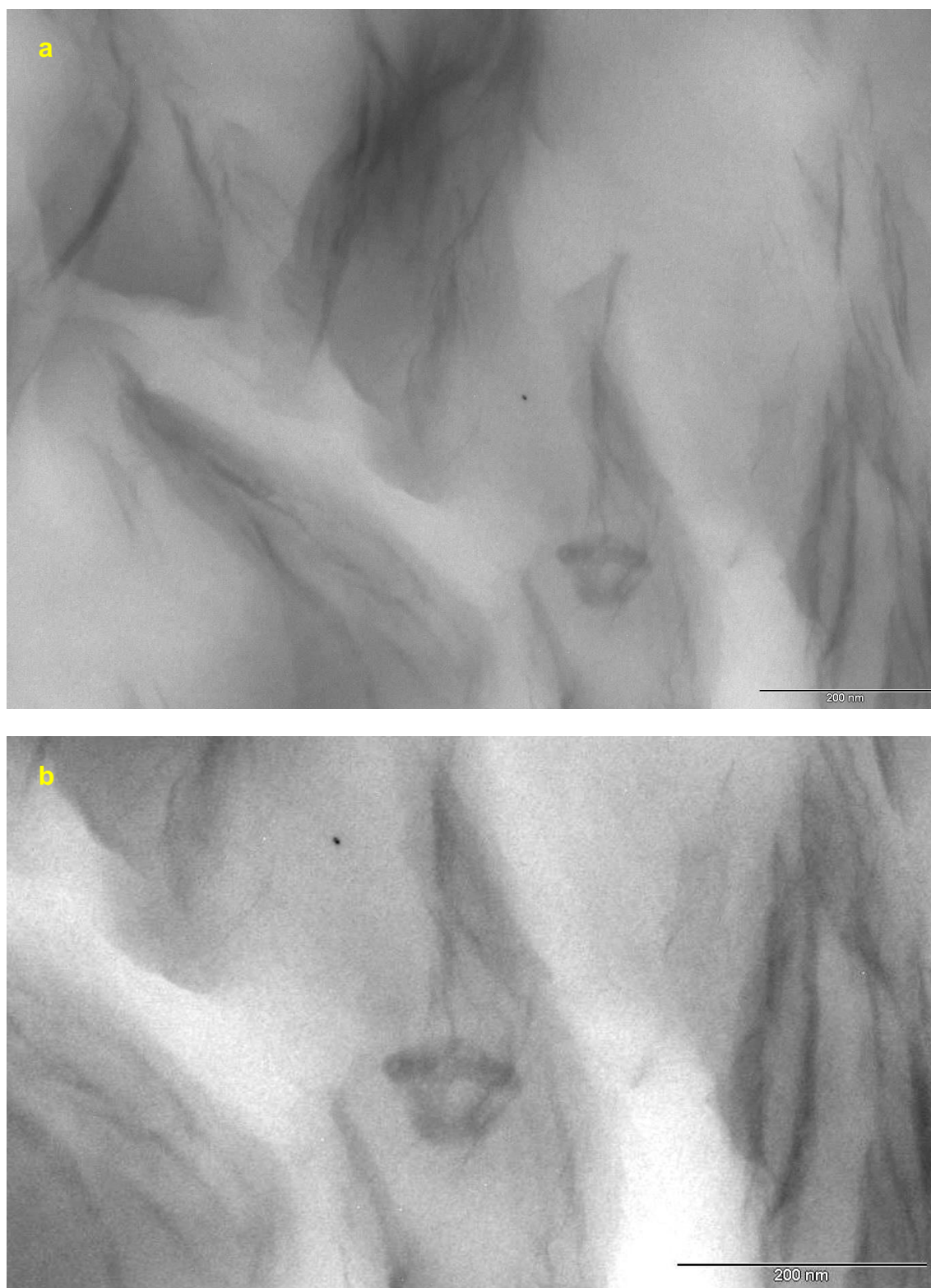


Figura 4.130 Micrografias (TEM) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 200 nm; b) destaque de região de interesse.

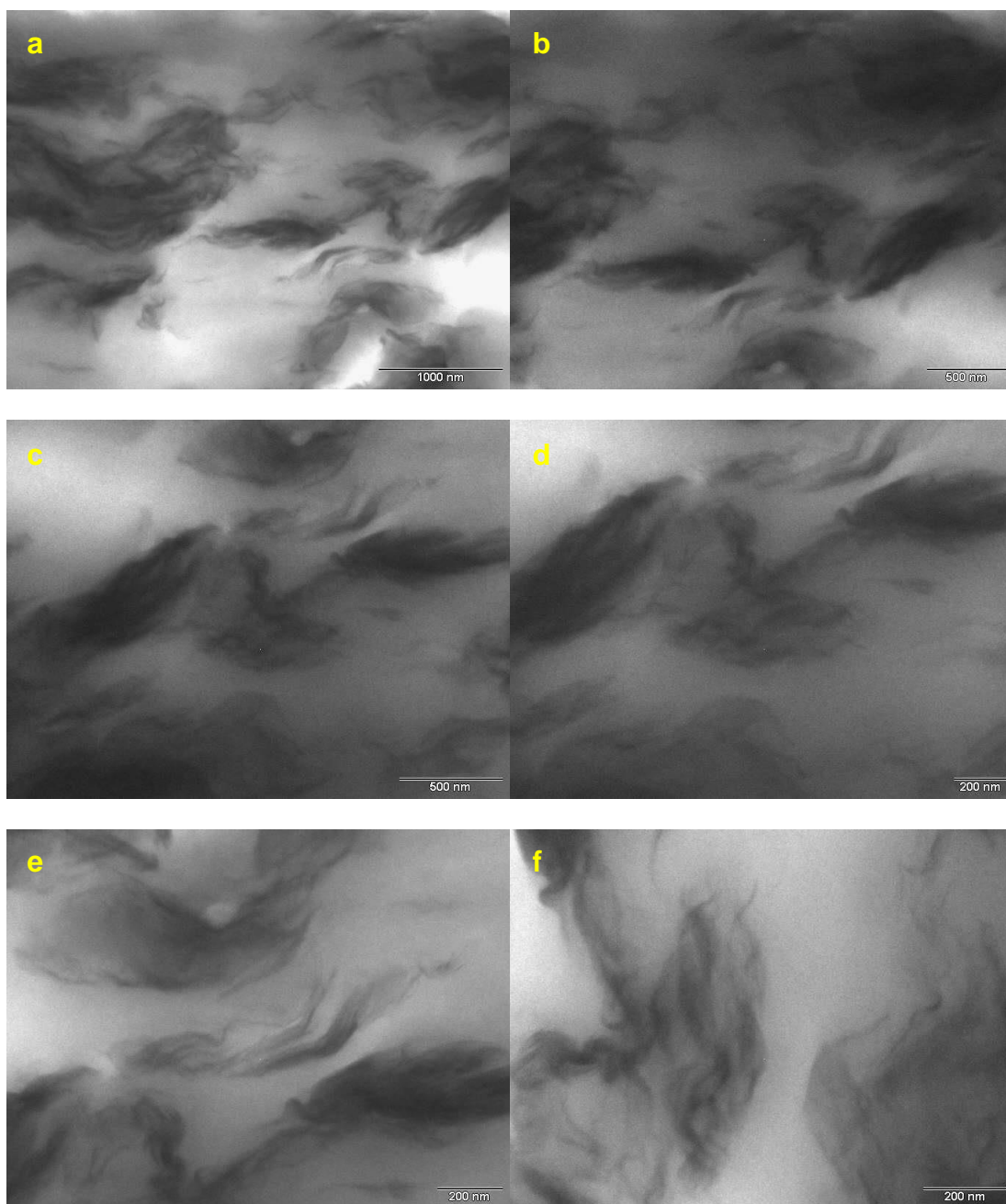


Figura 4.131 Micrografias (TEM) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 12,7%EVA teórico e 2,4%VA teórico final.



Figura 4.132 Micrografias (TEM) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

As Figuras 4.133 à 4.138 mostram as micrografias (TEM) das amostras 24, 25 e 26, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 3:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente.

Com o aumento do %EVA e conseqüentemente o aumento do %VA nesses nanocompósitos (de 3,4 a 7,3%VA), é possível perceber o mesmo efeito de aumento do espaçamento entre as lamelas de argila, sendo que na amostra 26 foram obtidos os melhores resultados. A amostra 26 é o nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA (MFI 2,1) e 7,0% em massa de OMMT. Esse nanocompósito possui 38,2% de EVA e 7,3%VA (valores teóricos). Visualiza-se nas micrografias da amostra 26 a intercalação das lamelas de argila de forma efetiva e a exfoliação de maneira parcial. A amostra 25 do nanocompósito contendo 5,0% de argila mostra a intercalação das lamelas em menor grau que a amostra 26 e, na amostra 24, a intercalação é mínima.

O uso do pó concentrado de spray drying na proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT nesses nanocompósitos pode ter contribuído para esse resultado, pois o espaçamento basal das lamelas de argila para esse concentrado foi o maior determinado na etapa 3C.

Os resultados do grau de cristalinidade também indicaram que, para os nanocompósitos 24, 25 e 26, X_c é maior que o detectado nos filmes brancos de LLDPE-EVA, indicando uma possível ação da argila como agente nucleante na cristalização e uma melhor interação devido a boa dispersão da argila. Além disso, nos resultados de DMA, notou-se na maioria dos filmes de nanocompósitos uma pequena tendência de diminuição do $\tan\delta$ na região representativa da fase EVA, quando se compara com os filmes brancos de LLDPE-EVA. Nas amostras 24, 25 e 26, mesmo contendo de 17,9 a 38,2%EVA (1,7 a 7,3%VA), existe essa tendência de diminuição do $\tan\delta$, corroborando com os resultados aqui colocados e indicando uma melhoria da interação entre a matriz de LLDPE e a fase EVA quando a argila está presente, mesmo com o aumento do %VA no sistema.

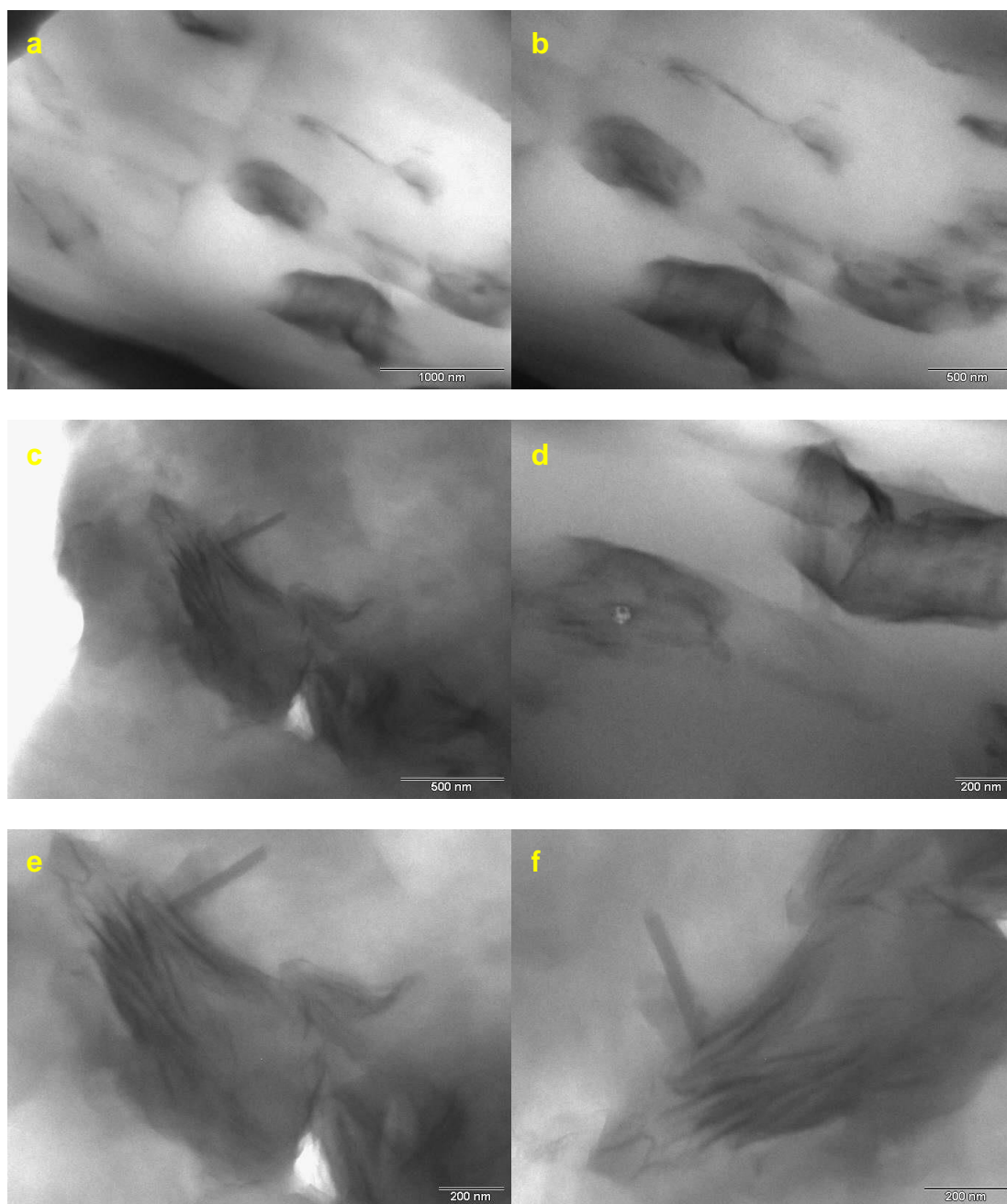


Figura 4.133 Micrografias (TEM) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 17,9%EVA teórico e 3,4%VA teórico final.

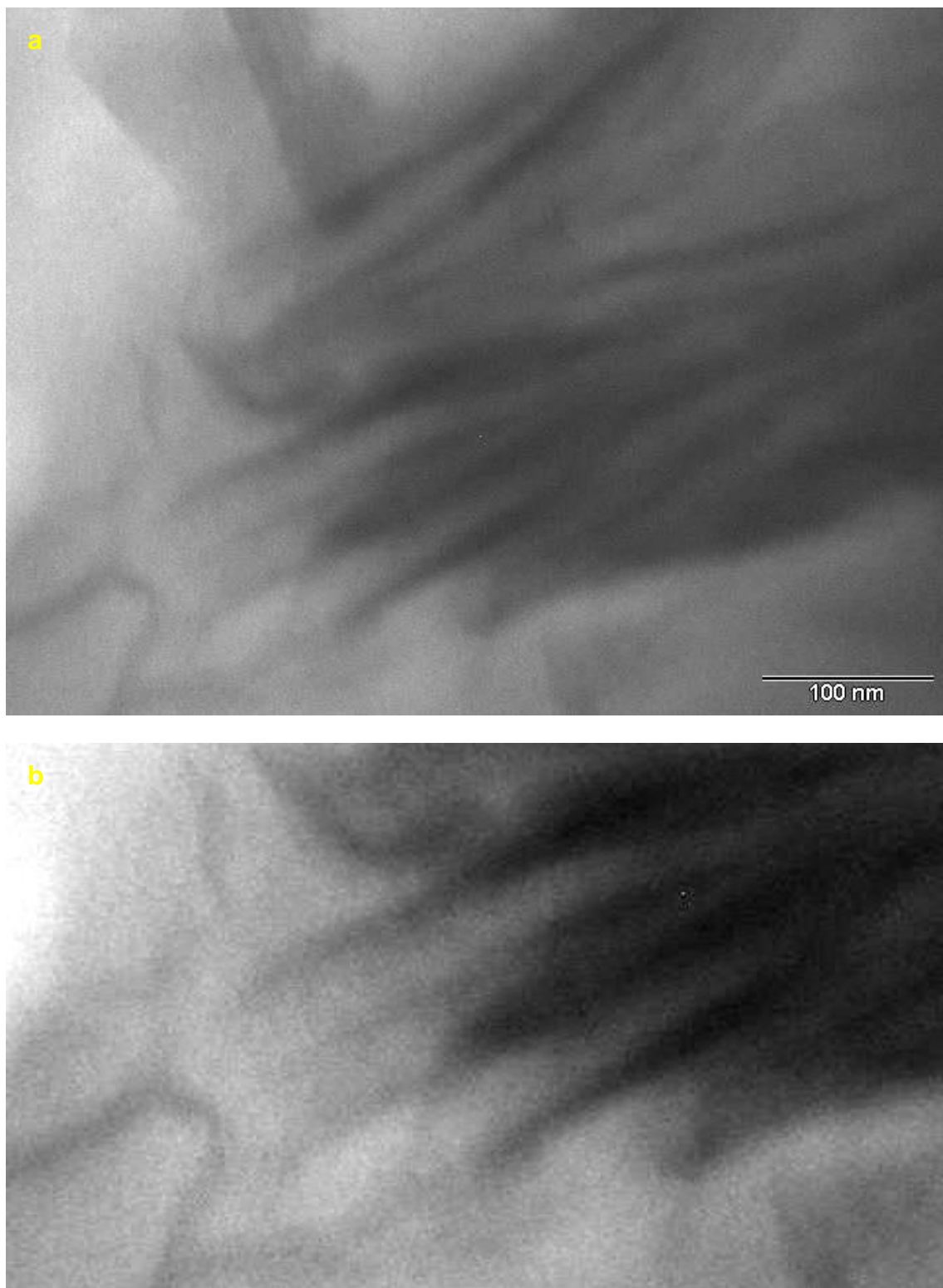


Figura 4.134 Micrografias (TEM) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

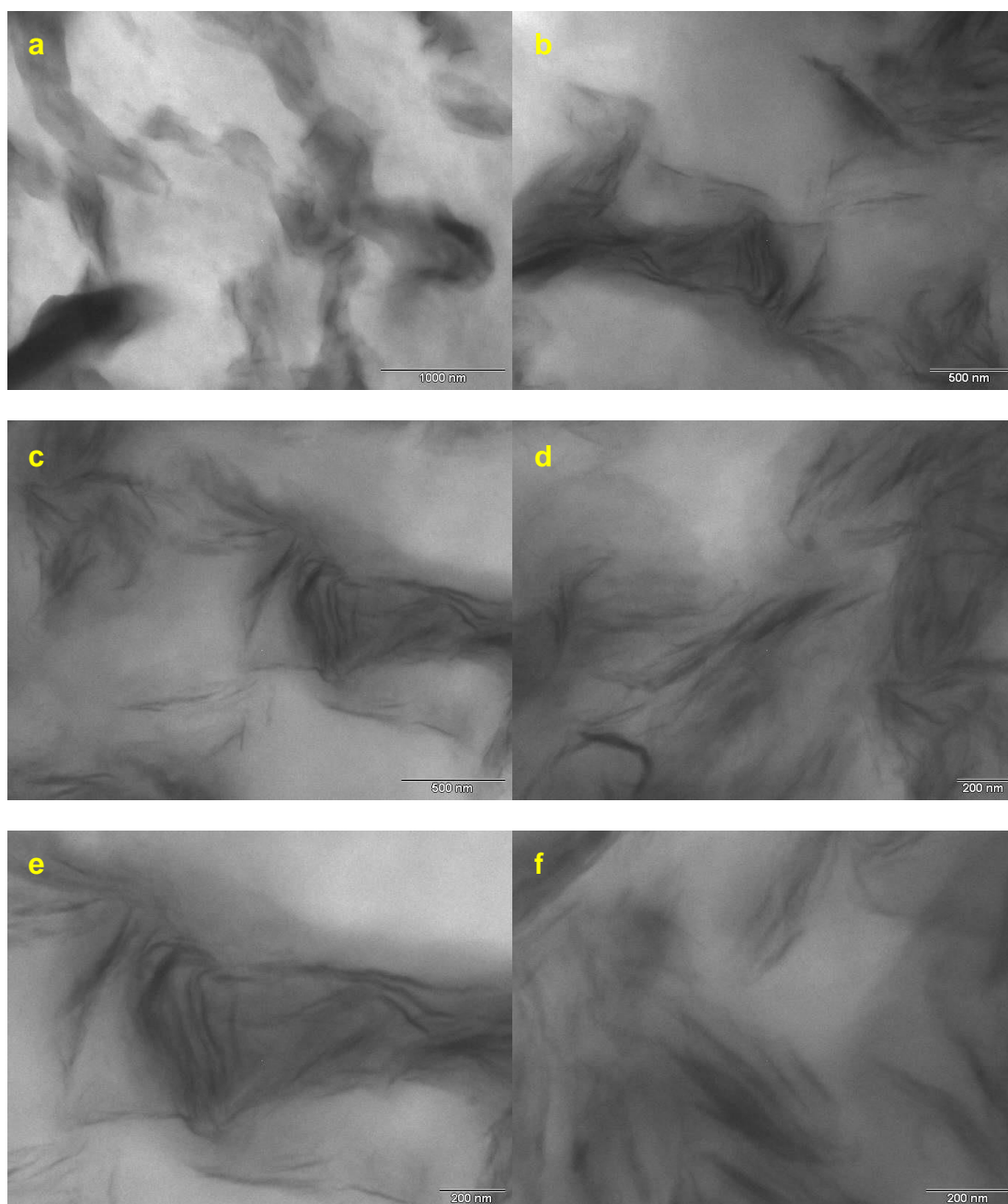


Figura 4.135 Micrografias (TEM) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 26,3%EVA teórico e 5,0%VA teórico final.

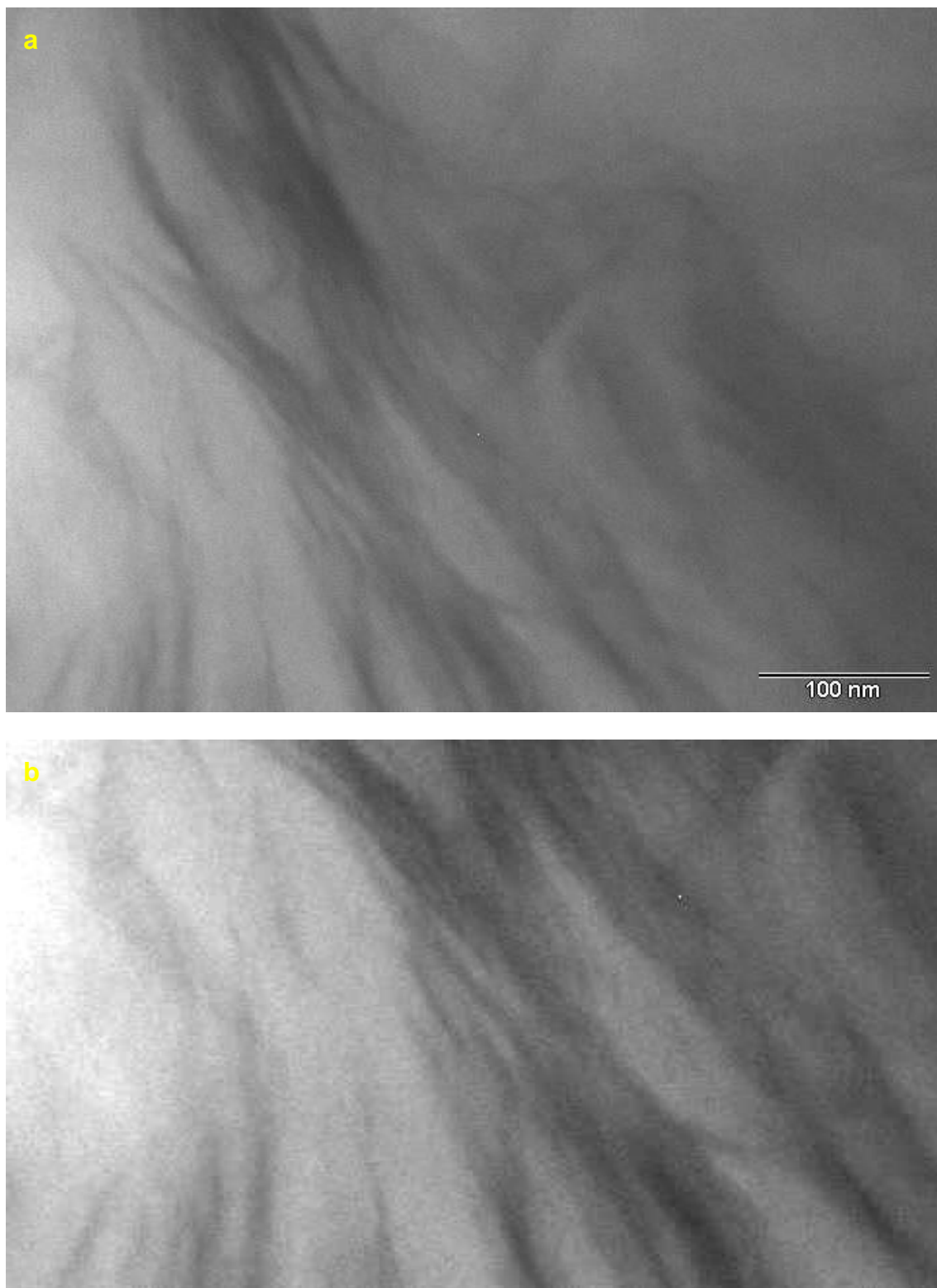


Figura 4.136 Micrografias (TEM) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

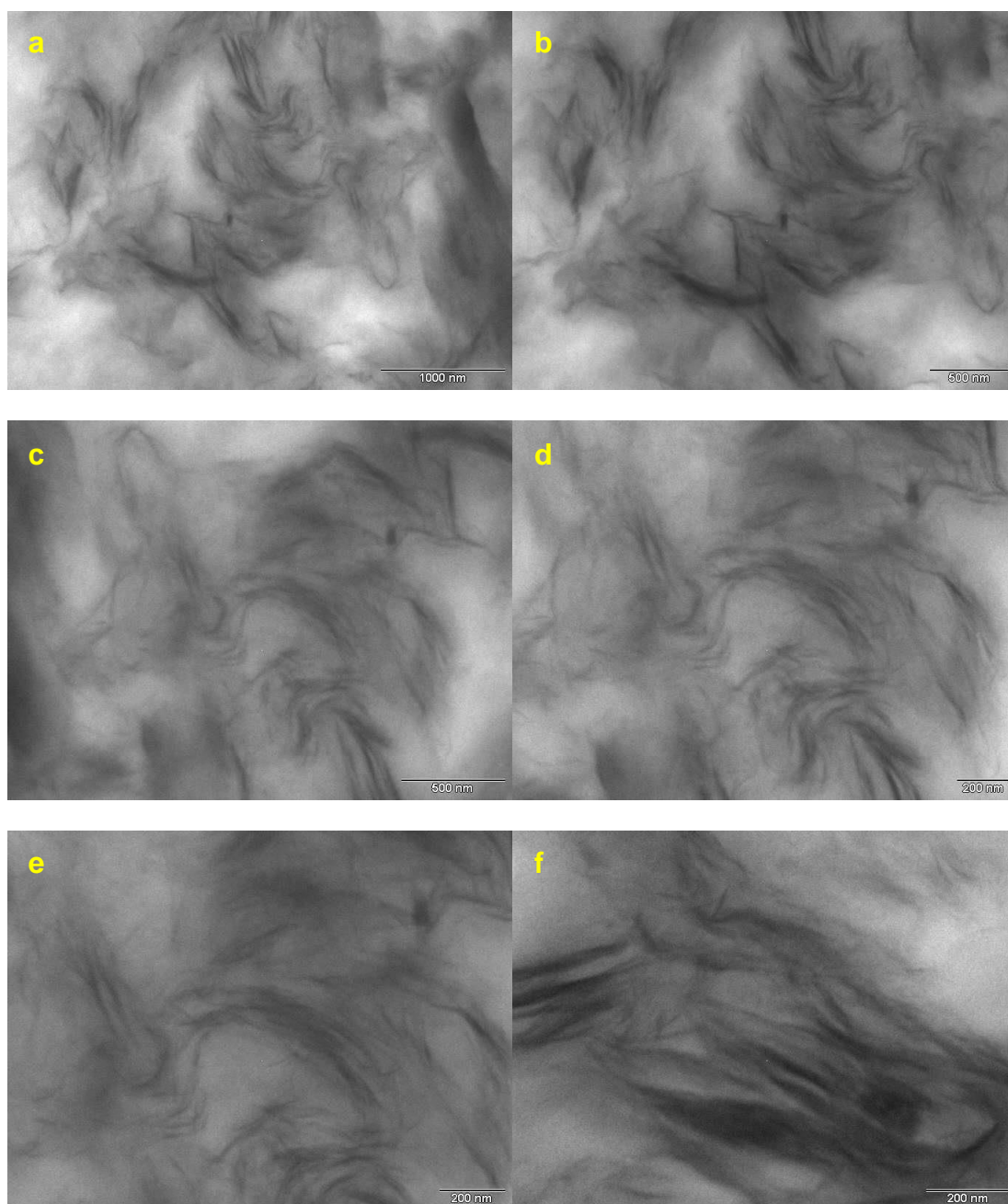


Figura 4.137 Micrografias (TEM) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) 11500x; escala = 1000 nm; b) 15000x; escala = 500 nm; c) 19500x; escala = 500 nm; d) 25000x; escala = 200 nm; e) 31000x; escala = 200 nm; f) 40000x; escala = 200 nm; 38,2%EVA teórico e 7,3%VA teórico final.

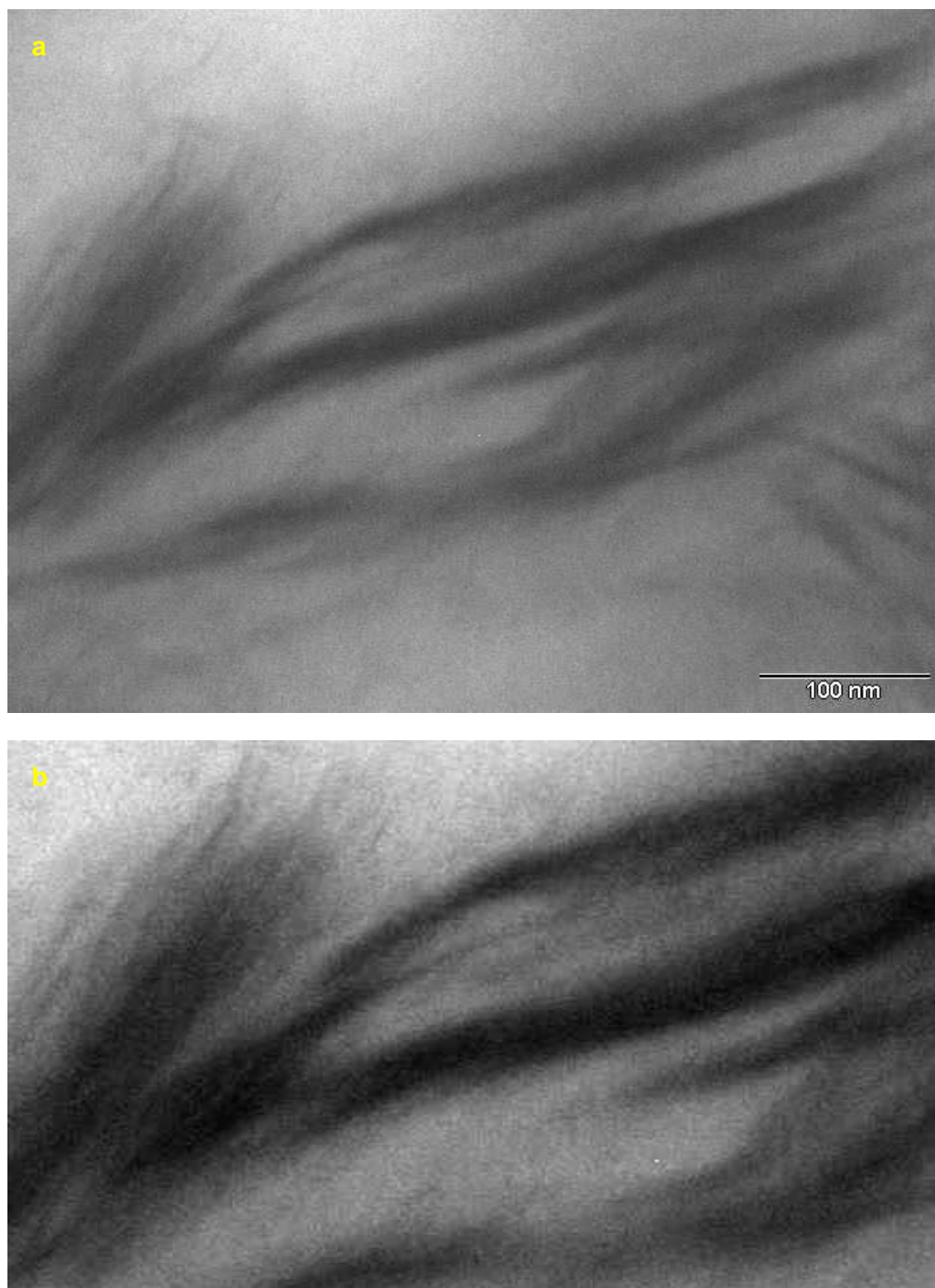


Figura 4.138 Micrografias (TEM) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7,0%OMMT): a) aumento de 88000x; escala = 100 nm; b) destaque de região de interesse.

4.28 Etapa 3D – Difração de raios-X dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

As Figuras 4.138, 4.139 e 4.140 mostram os difratogramas de raios-X (DRX) para todos os filmes dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D, ordenadas utilizando o valor do %EVA teórico dos nanocompósitos de forma crescente. As Tabelas 4.36, 4.37 e 4.38 apresentam os valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes, para cada um das figuras apresentadas.

A Figura 4.138 mostra o difratogramas (DRX) das amostras 27, 28 e 29, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 1:3 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente. Os valores dos espaçamentos basais obtidos para os nanocompósitos estão muito próximos um dos outros, com uma tendência muito pequena de redução do espaçamento com o aumento do percentual de argila nos nanocompósitos. Porém, todos os nanocompósitos apresentam evidência de intercalação, devido ao aumento de d_{001} em comparação com o valor obtido para a argila modificada, conforme a Tabela 4.36.

Uma possível explicação para essa pequena tendência de redução do espaçamento das lamelas de argila com o aumento do percentual de argila pode ser a menor proporção de EVA no pó concentrado de spray drying utilizados nesse nanocompósitos, levando a um menor %VA final nesses filmes (0,4, 0,6 e 0,8 %VA). O aumento do percentual de argila (3,5, 5,0 e 7,0%) é maior que o %VA nas misturas, o que pode estar levando a presença de uma maior quantidade e tactóides e uma menor tendência de intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas de argila.

Os resultados de TEM para essas amostras confirmam os resultados de DRX, indicando que a intercalação para essas amostras não foi tão efetiva quanto para as outras amostras de nanocompósitos obtidos após a etapa 3D.

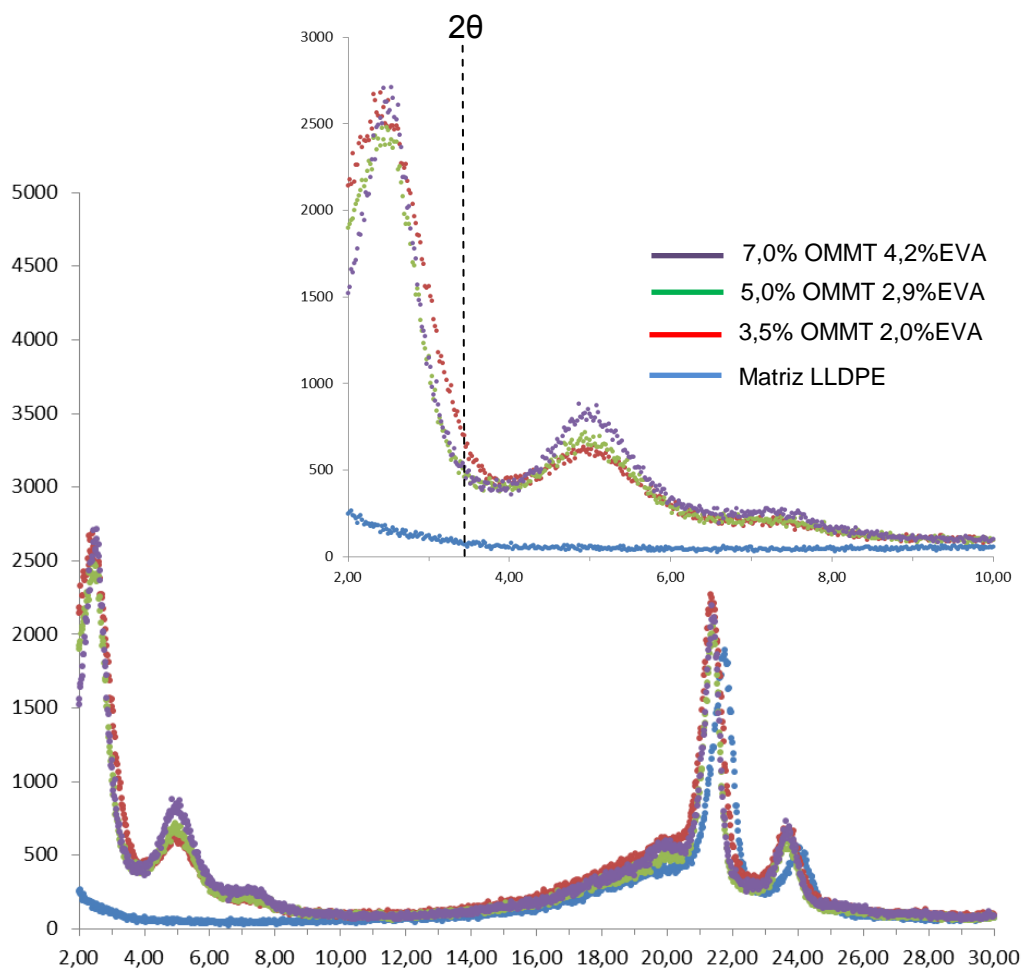


Figura 4.138 Difrátogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (1:3 em massa) obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%.

Tabela 4.36 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.138.

Amostras 27, 28 e 29	2θ ($^{\circ}\text{C}$)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
27 Nanocompósito com 3,5% OMMT	2,44	3,63
28 Nanocompósito com 5,0% OMMT	2,46	3,60
29 Nanocompósito com 7,0% OMMT	2,48	3,57

A Figura 4.139 mostra o difratogramas (DRX) das amostras 9, 22 e 23, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 1:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente. Os valores dos espaçamentos basais obtidos para os nanocompósitos também estão muito próximos um dos outros, com uma tendência de aumento do espaçamento com o aumento do percentual de argila nos nanocompósitos. Todos os nanocompósitos apresentam evidência de intercalação, devido ao aumento de d_{001} em comparação com o valor obtido para a argila modificada, conforme a Tabela 4.37.

Uma possível explicação para essa tendência de aumento do espaçamento das lamelas de argila com o aumento do percentual de argila pode ser a proporção de 1:1 em massa de EVA/OMMT no pó concentrado de spray drying utilizado nesses nanocompósitos, levando a um %VA final nesses filmes (1,1, 1,7 e 2,4 %VA teórico) maior que nos filmes analisados na Figura 4.138. Com o aumento do percentual de argila nos filmes, também aumenta o %EVA, o que pode estar facilitando o processo de intercalação.

Os resultados de TEM para essas amostras confirmam os resultados de DRX, indicando que as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão em comparação com os nanocompósitos onde a proporção em massa de EVA/OMMT era de 1:3. Nas micrografias de TEM, é possível perceber o aumento do espaçamento entre as lamelas de argila, indicando intercalação em diversas regiões. Essa maior dimensão das regiões contendo as lamelas de argila e o maior espaçamento entre as lamelas podem estar permitindo a penetração das cadeias poliméricas da matriz de LLDPE.

As morfologias obtidas para as amostras 22 e 23 apresentaram-se aparentemente melhores que a amostra 9, o que também corrobora com os resultados de DRX apresentados.

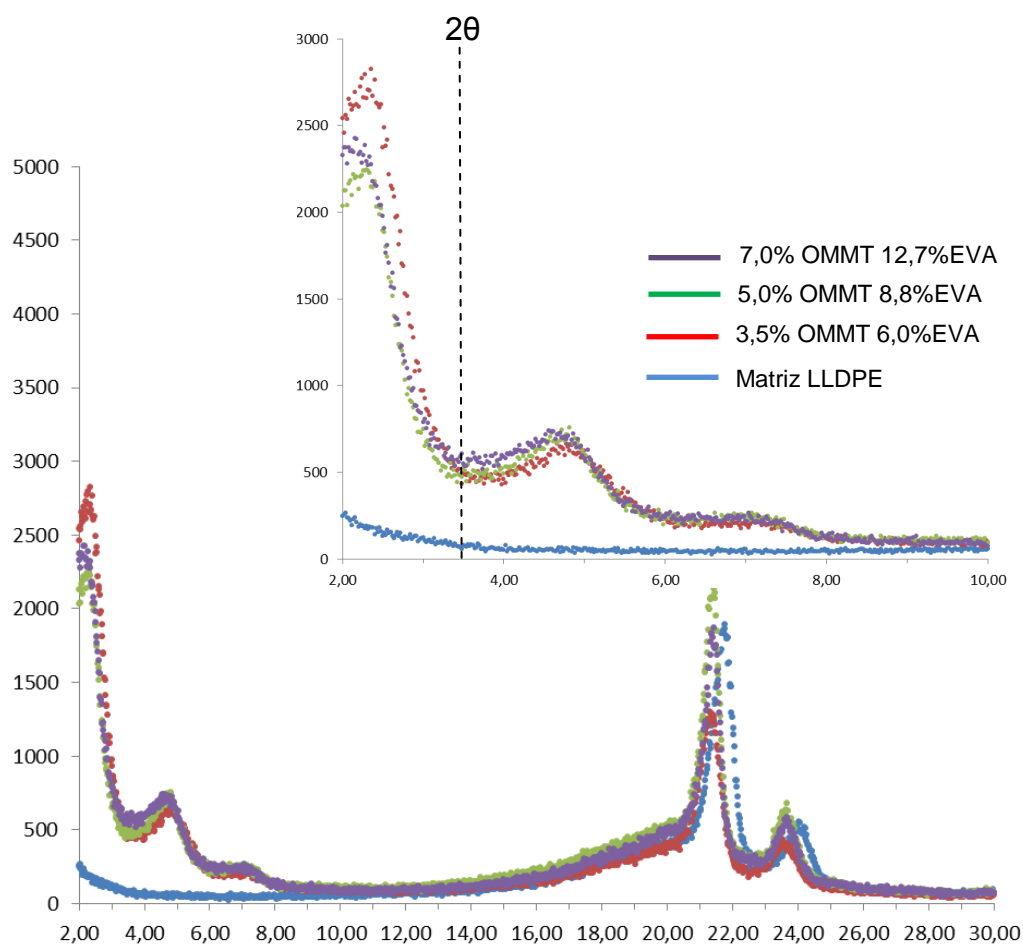


Figura 4.139 Difractogramas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (1:1 em massa) obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%.

Tabela 4.37 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.139.

Amostras 9, 22 e 23	2θ ($^{\circ}$ C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
9 Nanocompósito com 3,5% OMMT	2,32	3,82
22 Nanocompósito com 5,0% OMMT	2,26	3,92
23 Nanocompósito com 7,0% OMMT	2,18	4,06

A Figura 4.140 mostra o difratogramas (DRX) das amostras 24, 25 e 26, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 3:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, respectivamente. Os valores dos espaçamentos basais obtidos para os nanocompósitos são os mesmos e, devido a proximidade com os primeiros ângulos de ensaio (rasantes) a possibilidade de existir erros nessa medição é maior. Dessa forma, não foi possível detectar alguma tendência de aumento do espaçamento com o aumento do percentual de argila nos nanocompósitos. Todos os nanocompósitos apresentam evidência de intercalação, devido ao aumento de d_{001} em comparação com o valor obtido para a argila modificada, conforme a Tabela 4.37. Além disso, os resultados de d_{001} foram os melhores de todos os filmes produzidos nesse trabalho.

A proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT no pó concentrado de spray drying utilizado nesses nanocompósitos levou a um %VA final nesses filmes (3,4, 5,0 e 7,3 %VA teórico) maior que nos filmes analisados anteriormente. Com o aumento do percentual de argila nos filmes, também aumenta o %EVA, o que pode estar facilitando o processo de intercalação.

Os resultados de TEM para essas amostras confirmam os resultados de DRX, pois foi possível evidenciar o efeito de aumento do espaçamento entre as lamelas de argila e intercalação, sendo que na amostra 26 foram obtidos os melhores resultados. Visualizou-se nas micrografias da amostra 26 com 7,0% de argila a intercalação das lamelas de argila de forma efetiva e a exfoliação parcial.

Os resultados obtidos para os filmes utilizando o pó concentrado de spray drying com 3:1 em massa de EVA/OMMT são promissores e respondem à alguns desafios colocados no início do trabalho, dentre eles a pesquisa de uma rota de processamento pela técnica de *spray drying* que facilita-se a dispersão e/ou exfoliação das lamelas de argila em matrizes poliméricas.

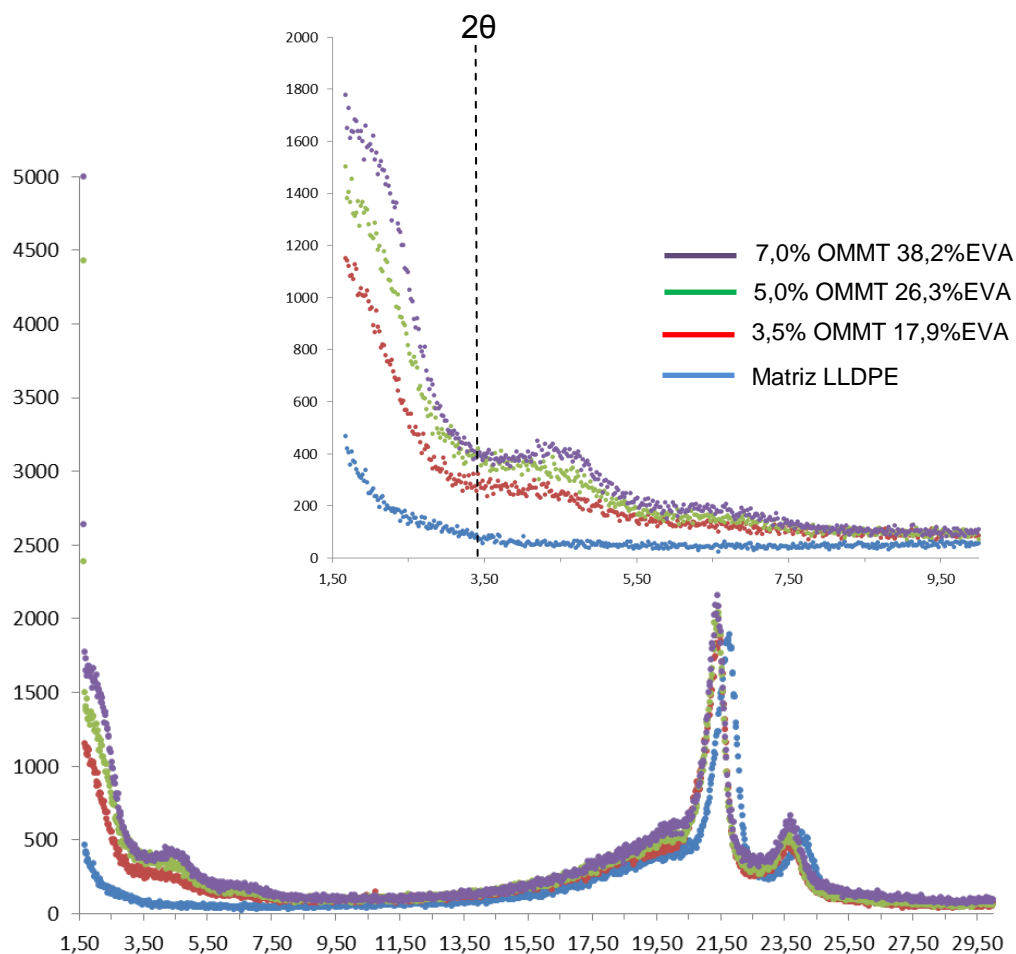


Figura 4.140 Difratoformas de raios-X (DRX) da amostra de matriz de LLDPE (MFI 29) e dos nanocompósitos de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT (3:1 em massa) obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA, variando o percentual de argila em 3,5, 5,0 e 7,0%.

Tabela 4.38 Valores dos espaçamentos basais das camadas de argila para todos os filmes da Figura 4.140.

Amostras 24, 25 e 26	2θ (°C)	d_{001} (nm)
OMMT	3,41	2,60
24 Nanocompósito com 3,5% OMMT	1,72	5,15
25 Nanocompósito com 5,0% OMMT	1,72	5,15
26 Nanocompósito com 7,0% OMMT	1,72	5,15

4.29 Etapa 3D – Propriedades de transporte de gases dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA

A Tabela 4.39 apresenta os valores dos coeficientes de permeabilidade a oxigênio (P_{O_2}) para todos os filmes obtidos após a etapa 3D, utilizando equipamento OX-TRAN (modelo 2/21 T MOCON) conforme item 3.3.2.2. A Figura 4.141 mostra um gráfico com os resultados de permeabilidade ordenados em função do aumento do %EVA nos filmes obtidos.

Tabela 4.39 Valor do coeficiente de permeabilidade ao oxigênio (P_{O_2}) para os filmes obtidos com os pós concentrados de *spray drying* após a etapa 3B.

Informações sobre as amostras				P_{O_2} (Barrer)	Desvio (\pm)
	Matriz - MFI	% argila	P*		
3	LLDPE 29	-	-	1,79	0,14
9	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:1	1,51	0,09
B	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	1,86	0,01
22	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:1	1,55	0,05
E	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,22	0,03
23	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:1	1,82	0,04
H	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,09	0,05
24	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	3:1	1,95	0,31
A	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,03	0,06
25	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	3:1	2,12	0,31
D	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,29	0,06
26	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	3:1	1,75	0,02
G	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,81	0,22
27	LLDPE 29/EVA 2,1	3,5%	1:3	1,62	0,18
C	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,20	0,30
28	LLDPE 29/EVA 2,1	5%	1:3	1,75	0,24
F	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	1,94	0,02
29	LLDPE 29/EVA 2,1	7%	1:3	1,78	0,04
I	LLDPE 29/EVA 2,1	-	-	2,00	0,10
P	EVA 2,1	-	-	10,18	1,75

(*) Significado da coluna "P": proporção em massa de EVA/OMMT.

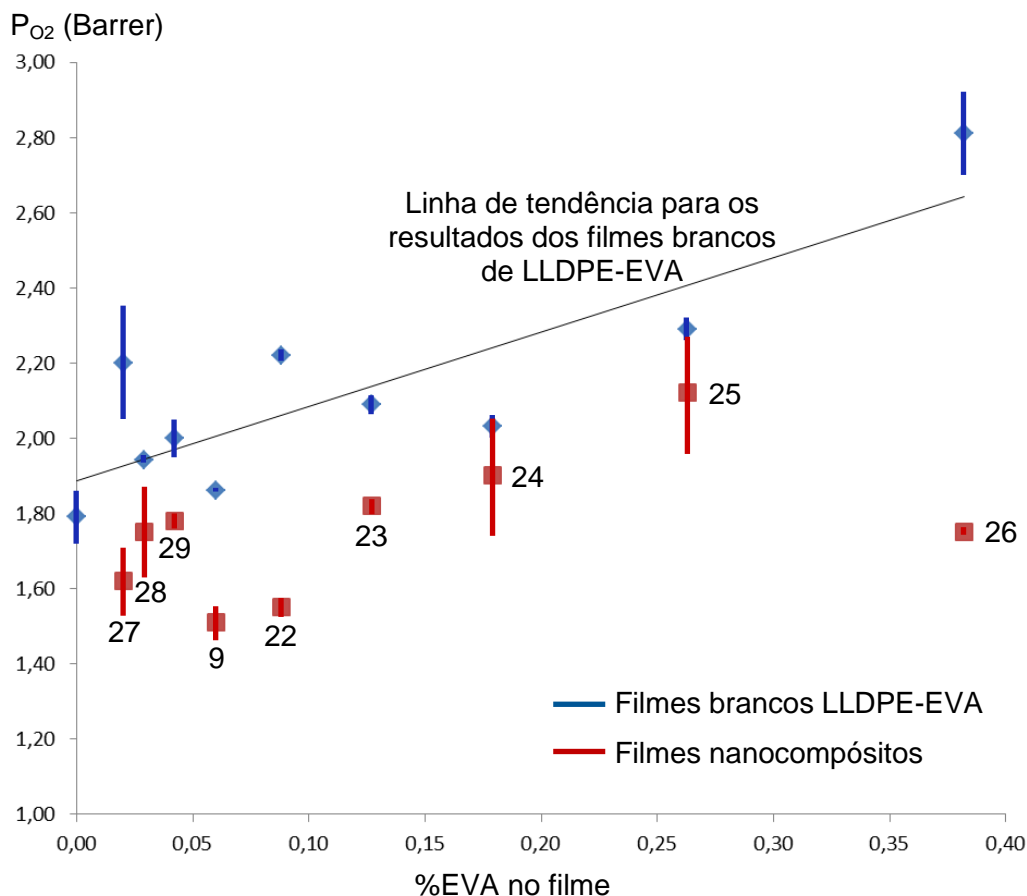


Figura 4.141 Gráfico dos resultados de permeabilidade a oxigênio (P_{O_2}) ordenados em função do aumento do %EVA nos filmes brancos de LLDPE-EVA (pontos azuis) e dos nanocompósitos (pontos vermelhos) de LLDPE com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* (identificados com por números, conforme a Tabela 4.39).

Na Figura 4.141, foi traçada uma linha de tendência considerando somente os resultados dos filmes brancos de LLDPE-EVA. Os pontos azuis representam os resultados obtidos para os filmes brancos de LLDPE-EVA. Os pontos vermelhos representam os resultados obtidos para os nanocompósitos. Nota-se que existe uma tendência geral de aumento da permeabilidade a

oxigênio com o aumento do %EVA na composição final. Isso é devido ao fato de que o grau de cristalinidade diminuiu com o aumento do %EVA nos filmes brancos, conforme discutido no item 4.24. A diminuição da cristalinidade afeta diretamente o processo de difusão que somente ocorre na fase amorfa do polímero. Dessa forma, a redução da cristalinidade facilita a difusão do oxigênio nos filmes brancos, conforme a linha de tendência do gráfico.

Quando se analisa ponto a ponto a permeabilidade dos filmes brancos de LLDPE-EVA, nota-se que em alguns casos a permeabilidade diminuiu com o aumento do %EVA. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando a célula A e célula B do equipamento para colocação de dois filmes que são medidos ao mesmo tempo. No uso do equipamento, notou-se que diferenças em torno de 5% entre os valores medidos são inerentes ao uso do equipamento e a contribuição de outras variáveis, tais como a qualidade dos filmes ensaiados, bem como as condições de preparação das amostras com as máscaras de alumínio. Mesmo assim, a linha de tendência dos resultados para os filmes brancos está coerente com os resultados anteriormente discutidos.

Analisando os resultados dos nanocompósitos, nota-se que todos apresentam a permeabilidade a oxigênio menor que os seus respectivos filmes brancos, pois com a adição de argila e sua boa dispersão na matriz polimérica aumenta a tortuosidade na matriz, aumentando o caminho livre médio para a difusão do oxigênio. Para as amostras 27, 28 e 29, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 1:3 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, a permeabilidade aumentou, mesmo com o aumento do percentual de argila na matriz. Isso pode ser explicado pela pequena tendência de redução do espaçamento basal com o aumento do percentual de argila nos nanocompósitos detectada anteriormente (item 4.29), o que pode estar levando a presença de tactóides e uma menor tendência de intercalação das cadeias poliméricas nas lamelas de argila. Os resultados de TEM para essas amostras indicaram que a intercalação para essas amostras não foi tão efetiva quanto para as outras amostras obtidas na etapa 3D.

Para as amostras 9, 22 e 23, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 1:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, a permeabilidade também aumentou, mesmo com o aumento do percentual de argila, mas de forma mais tênue se comparado com o aumento para as amostras 27, 28 e 29. Os valores dos espaçamentos basais para as amostras 9, 22 e 23 estão muito próximos um dos outros, com uma tendência de aumento do espaçamento com o aumento do percentual de argila nos nanocompósitos, conforme análise do item 4.29. Os resultados de TEM para essas amostras mostram que as regiões onde a argila está presente apresentam um aumento de sua dimensão e que a intercalação já está ocorrendo, em comparação com os nanocompósitos onde a proporção em massa de EVA/OMMT era de 1:3.

Da mesma forma que ocorre uma redução da cristalinidade para os filmes brancos de LLDPE-EVA, a cristalinidade dos nanocompósitos também foi reduzida com o aumento do %EVA nos filmes. Assim, existe uma competição entre o aumento da permeabilidade devido a redução da cristalinidade e, ao mesmo tempo, uma redução da permeabilidade devido ao aumento do percentual de argila na matriz, desde que essa argila esteja dispersa adequadamente. Para os filmes 9, 22 e 23, aparentemente o aumento do %EVA e a redução da cristalinidade está facilitando o processo de difusão mais do que o efeito da tortuosidade pela dispersão das lamelas de argila.

Para as amostras 24, 25 e 26, dos nanocompósitos de LLDPE-EVA/OMMT obtidos com pó concentrado de spray drying (na proporção 3:1 EVA/OMMT) com 3,5, 5,0 e 7,0% em massa de argila, a permeabilidade ainda aumentou com o aumento de 3,5 a 5,0% de argila e, com a adição de 7,0% de argila, a permeabilidade reduziu bastante, se distanciando da linha de tendência da permeabilidade a oxigênio traçada com base nos valores para os filmes brancos. No item 4.27, visualizou-se nas micrografias de TEM da amostra 26 com 7,0% de argila a intercalação das lamelas de argila de forma efetiva e a exfoliação parcial, afetando assim a tortuosidade e aumentando ao caminho livre médio para a difusão do oxigênio nesse nanocompósito. Assim, pode-se afirmar que para esse nanocompósito, mesmo com 38,2%EVA no

filme (7,3%VA teórico) e com a redução da cristalinidade facilitando a difusão, o aumento da tortuosidade foi maior e, portanto a permeabilidade a oxigênio diminuiu consideravelmente.

O coeficiente de permeabilidade do filme de LLDPE-EVA com 38,2%EVA foi de $2,81 \pm 0,22$ Barrer e do nanocompósito (com 7% em massa de OMMT) foi de $1,75 \pm 0,02$ Barrer, representando uma redução de 38% na permeabilidade.

Como dito anteriormente, a melhor dispersão da argila detectada na amostra 26 pode ter influenciado no aumento o grau de cristalinidade desse nanocompósito, indicando uma possível ação da argila como agente nucleante na cristalização e uma melhor interação devido a boa dispersão da argila. Adicionalmente, o pó concentrado de *spray drying* utilizado nesse nanocompósito (3:1 em massa de EVA-OMMT) foi o que apresentou os melhores resultados de DRX.

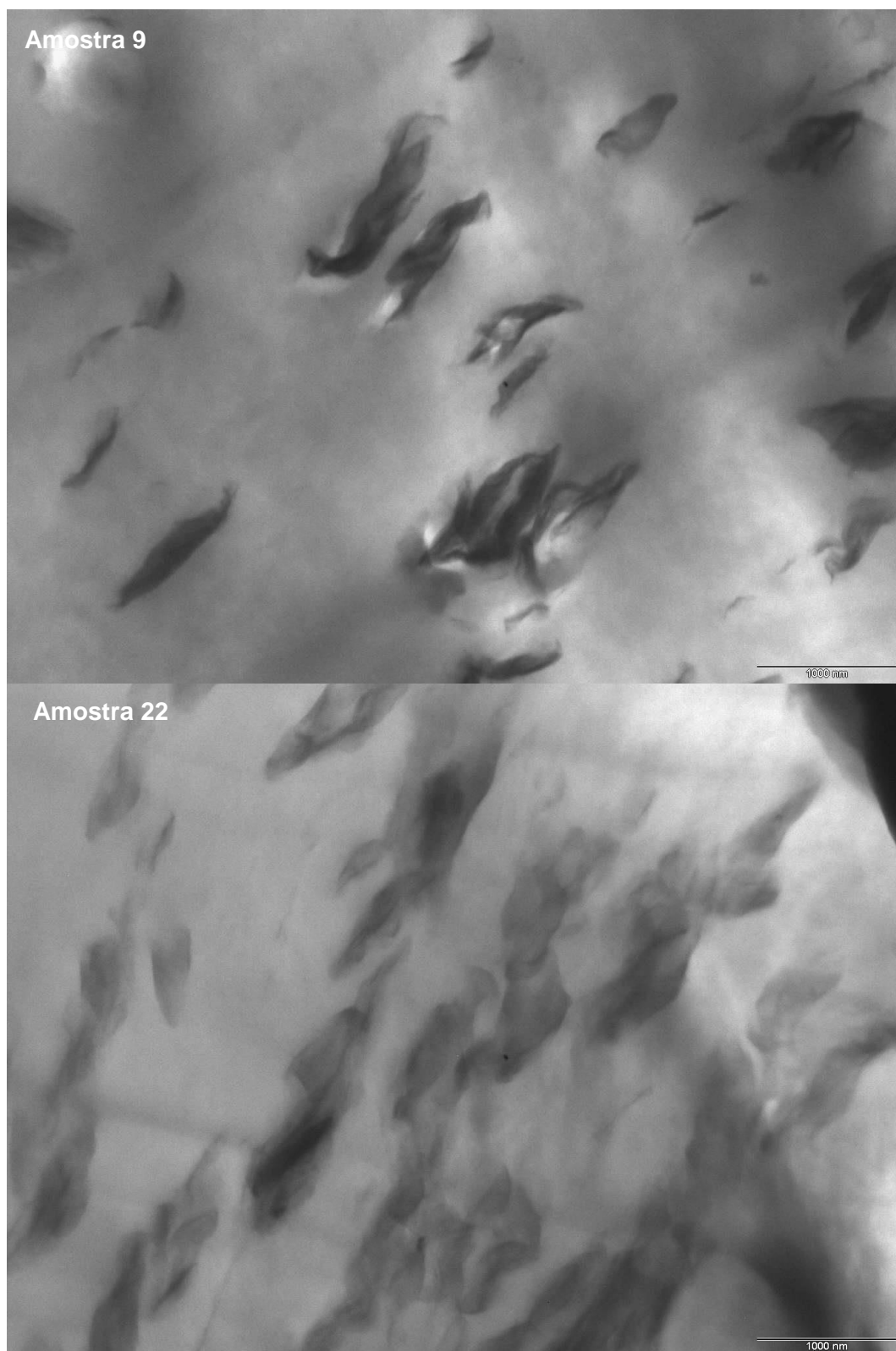
Os resultados de permeabilidade a oxigênio aqui apresentados, bem como os resultados de todas as caracterizações realizadas para os nanocompósitos, permitiram realizar a correlação entre as morfologias obtidas nos nanocompósitos e suas propriedades. Todos os filmes obtidos após etapa 3D apresentaram resultados de permeabilidade melhores que seus respectivos filmes brancos. Os filmes que utilizaram o pó concentrado de *spray drying* com 3:1 em massa de EVA/OMMT apresentaram resultados promissores, sendo que a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA (MFI 2,1) e 7,0% em massa de OMMT apresentou os melhores resultados de TEM e permeabilidade a oxigênio.

4.30 Etapa 3D – Tingimento das amostras de TEM com tetróxido de rutênio

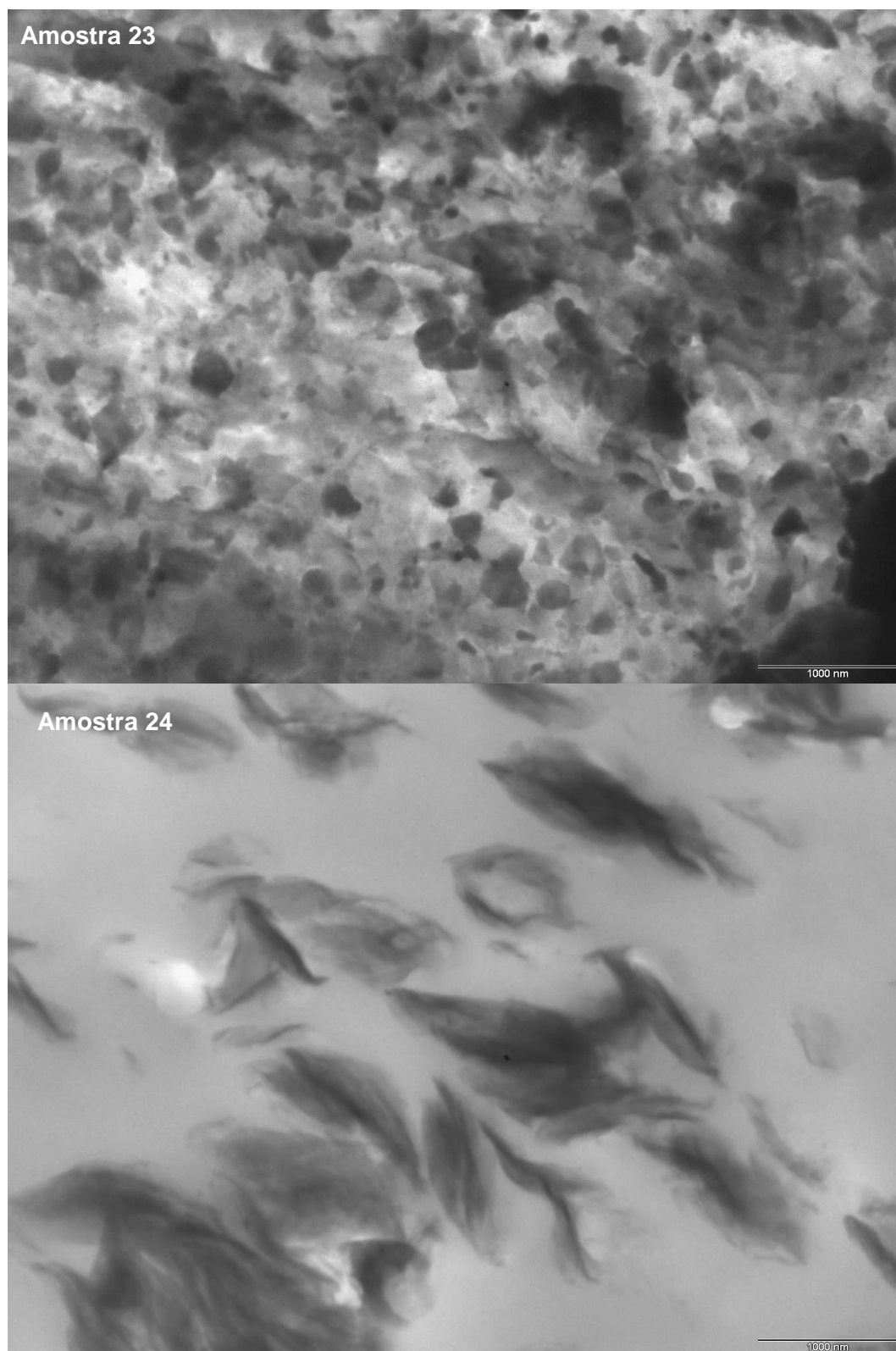
Com o objetivo de detectar a fase EVA nos filmes dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D, foi realizado o tingimento das amostras preparadas para observação por TEM através da exposição dos *grid's* em vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 4 horas. Pretendeu-se destacar a fase EVA nas amostras de TEM, através do seu escurecimento devido ao ataque do vapor de RuO_4 . As Figuras 4.142 a 4.147 apresentam as micrografias obtidas após a realização do tingimento. Nota-se o escurecimento das regiões onde existem tactóides e lamelas de argila, sendo um indicativo de que a fase EVA está envolvendo a argila formando uma segunda fase na matriz de LLDPE. A amostra 23 foi contaminada durante o tingimento, com a possível formação de cristais de RuO_4 que impossibilitam a sua análise (Figura 4.143).

As Figuras 4.146 e 4.147 mostram as micrografias da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA (MFI 2,1) e 7,0% em massa de OMMT. Percebe-se que para essa amostra a fase EVA está mais distribuída e dispersa por toda a matriz de LLDPE, juntamente com a argila.

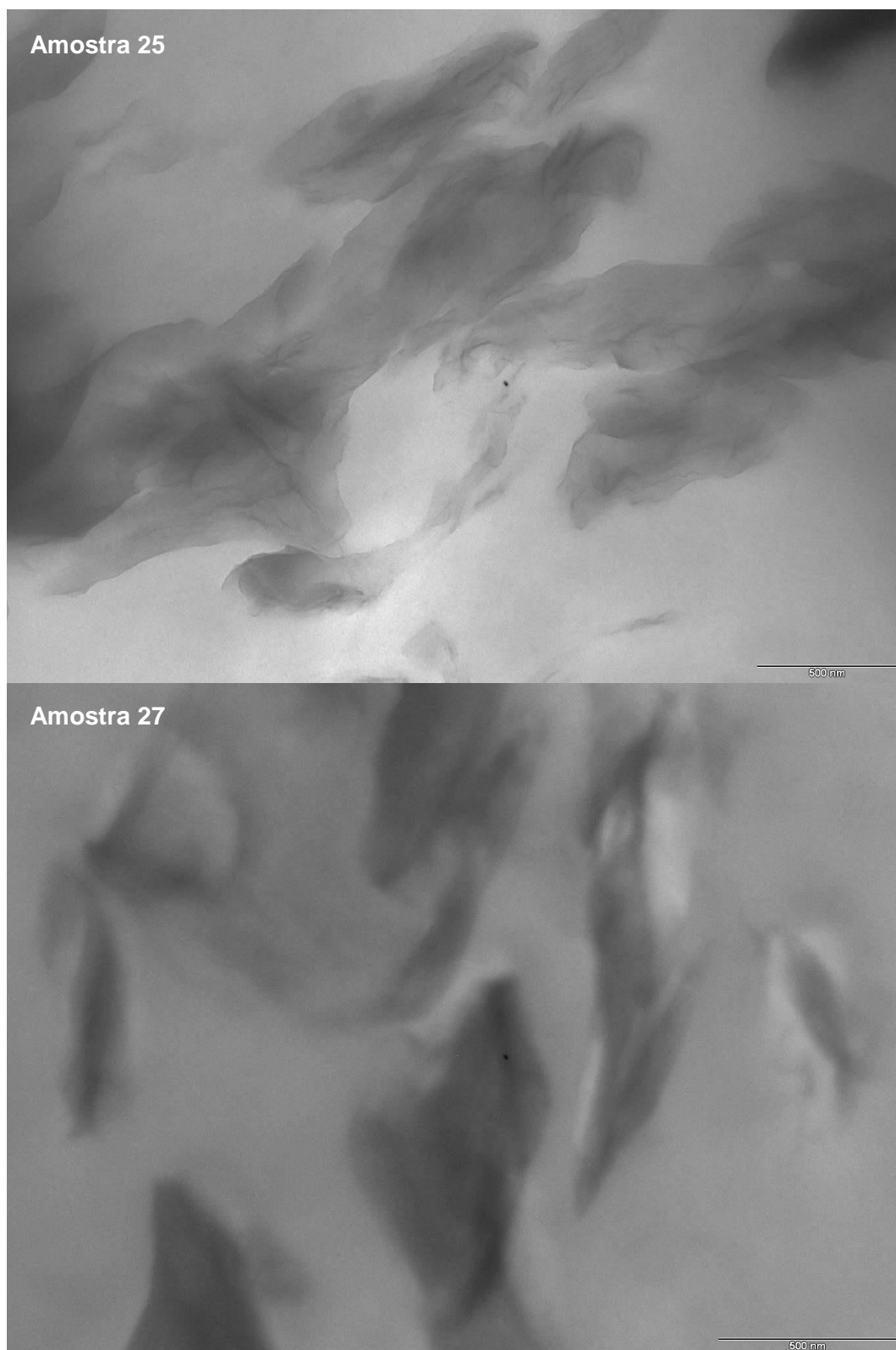
Se nos outros nanocompósitos existe um sistema de matriz de LLDPE com uma fase de EVA/OMMT claramente visualizada, sendo que em alguns casos essa última fase apresenta um aumento de dimensão e com evidências de intercalação parcial, para a amostra 26 as fases LLDPE e EVA/OMMT estão distribuídas por toda a amostra de forma mais homogênea. A dispersão da argila e do EVA é notadamente maior nessa amostra em comparação com os outros nanocompósitos estudados, explicando assim os resultados obtidos com as caracterizações térmicas, dinâmico-mecânicas e de transporte de gases para esse nanocompósito.



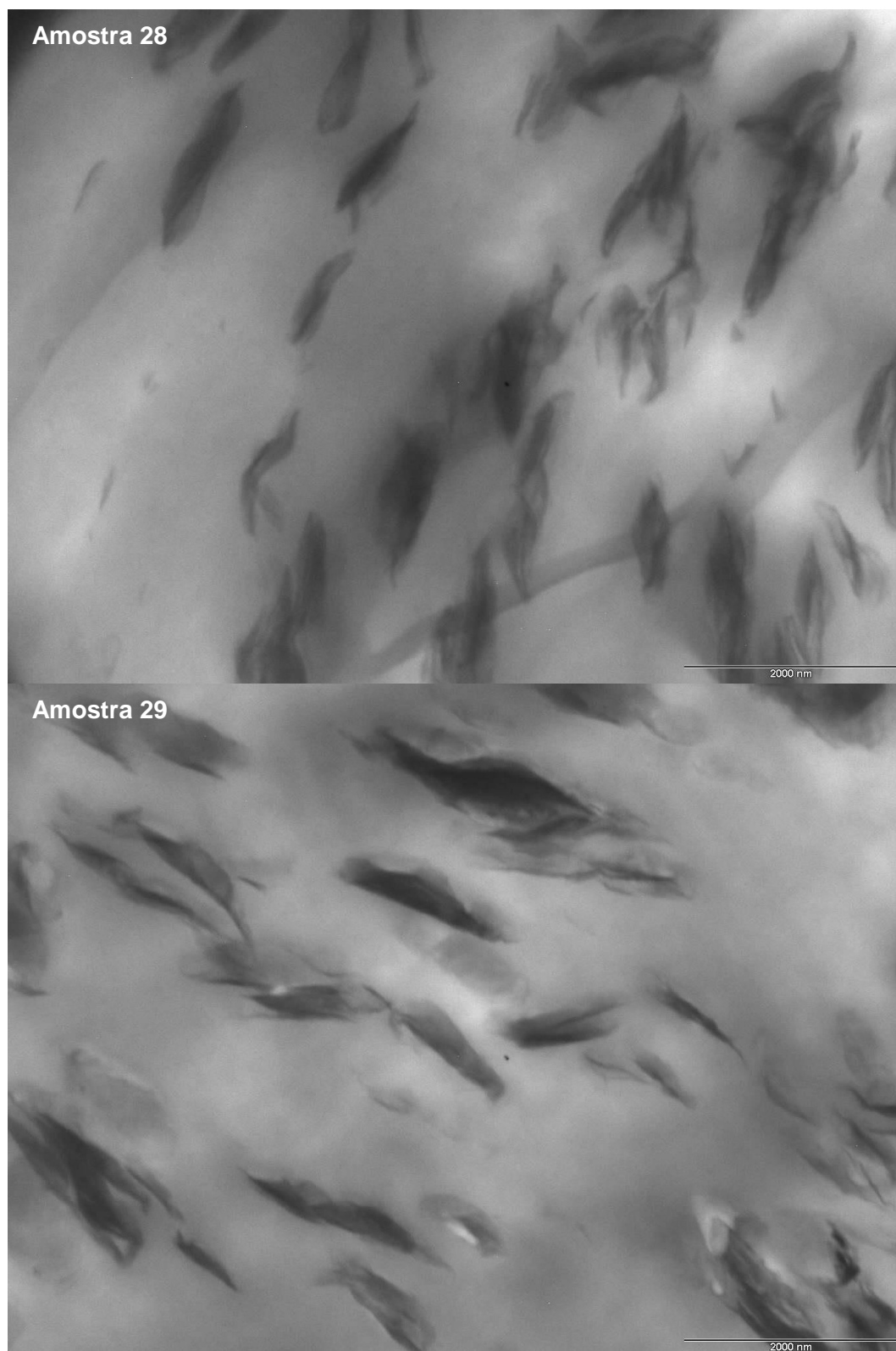
Figuras 4.142 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 9 e 22 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .



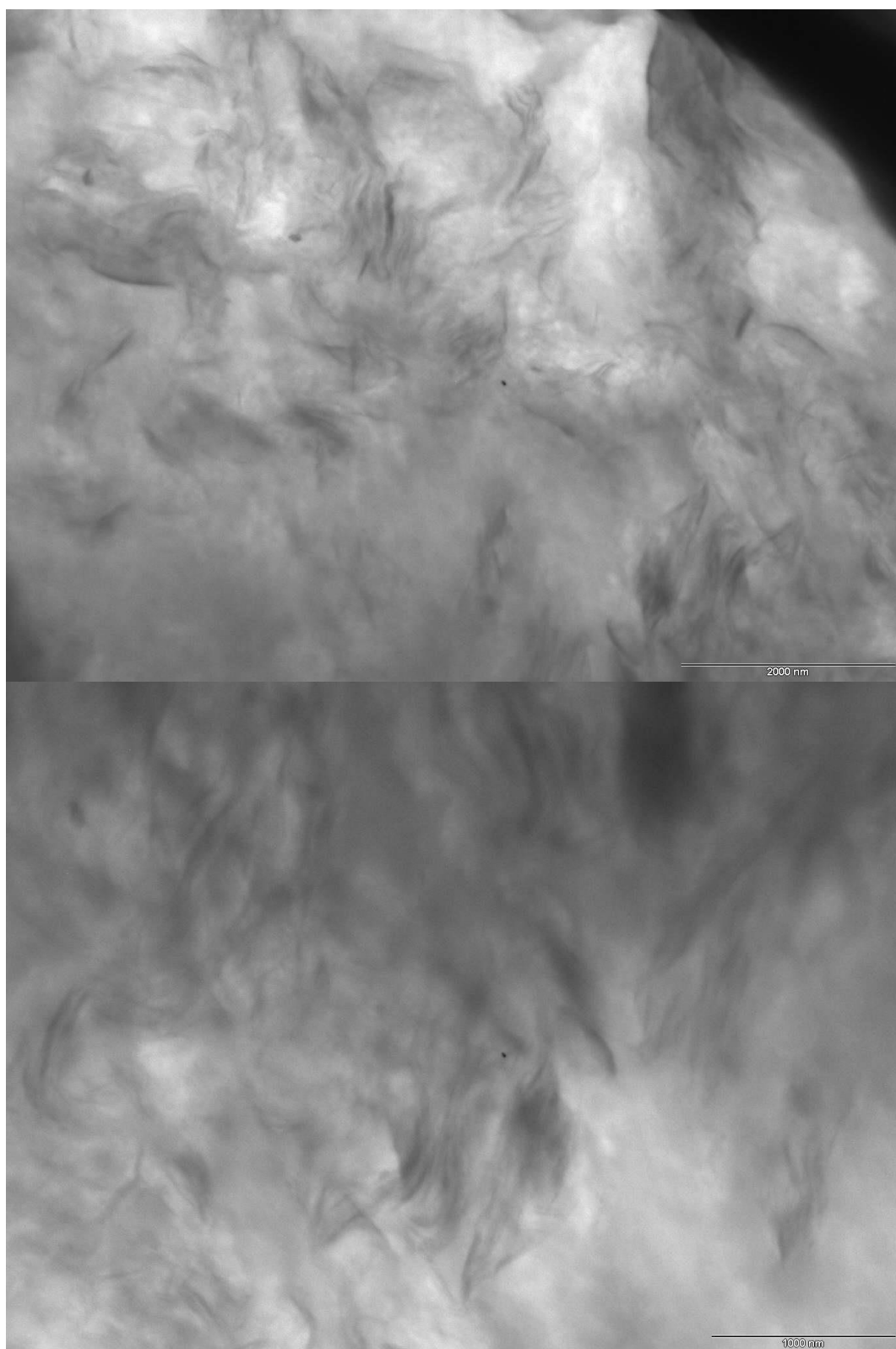
Figuras 4.143 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 23 e 24 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .



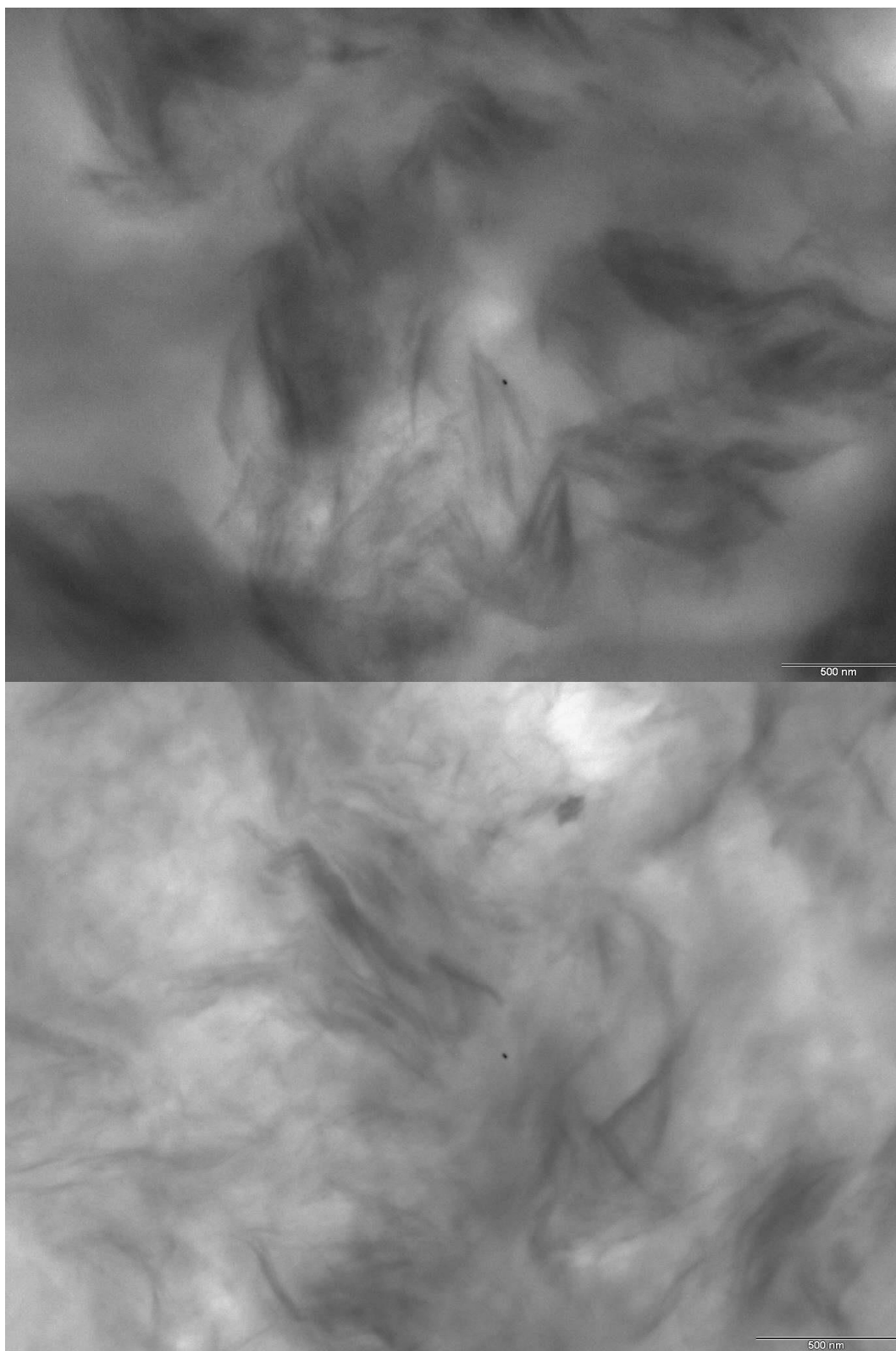
Figuras 4.144 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 25 e 27 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .



Figuras 4.145 Micrografias (TEM) dos nanocompósitos 28 e 29 obtidos após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .



Figuras 4.146 Micrografias (TEM) do nanocompósito 26 obtido após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .



Figuras 4.147 Micrografias (TEM) do nanocompósito 26 obtido após a etapa 3D, com a realização do tingimento por vapor de RuO_4 .

4.31 Etapa 3D – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Com o objetivo de complementar os resultados de microscopia óptica e microscopia eletrônica de transmissão, buscando identificar diferenças morfológicas entre os nanocompósitos, foi realizada a Microscopia de Força Atômica (AFM) dos nanocompósitos obtidos após a etapa 3D. Foi utilizado o modo *Tapping Mode – QMN Peak Force*, que permite interpretar informações de topografia e fase, bem como o sinal de *Peak Force*. Tal sinal é transformado através do software do sistema em resultados que são apresentados em forma de imagem, permitindo avaliar diferenças de: módulo (*DMT Modulus*), adesão, deformação e dissipação. A Figura 4.148 mostra um esquema representativo do sinal *Peak Force* e sua separação e interpretação nos diversos sinais que a técnica oferece. O sinal total também é interpretado e transformado em imagem, sendo chamado de *Peak Force Error*.

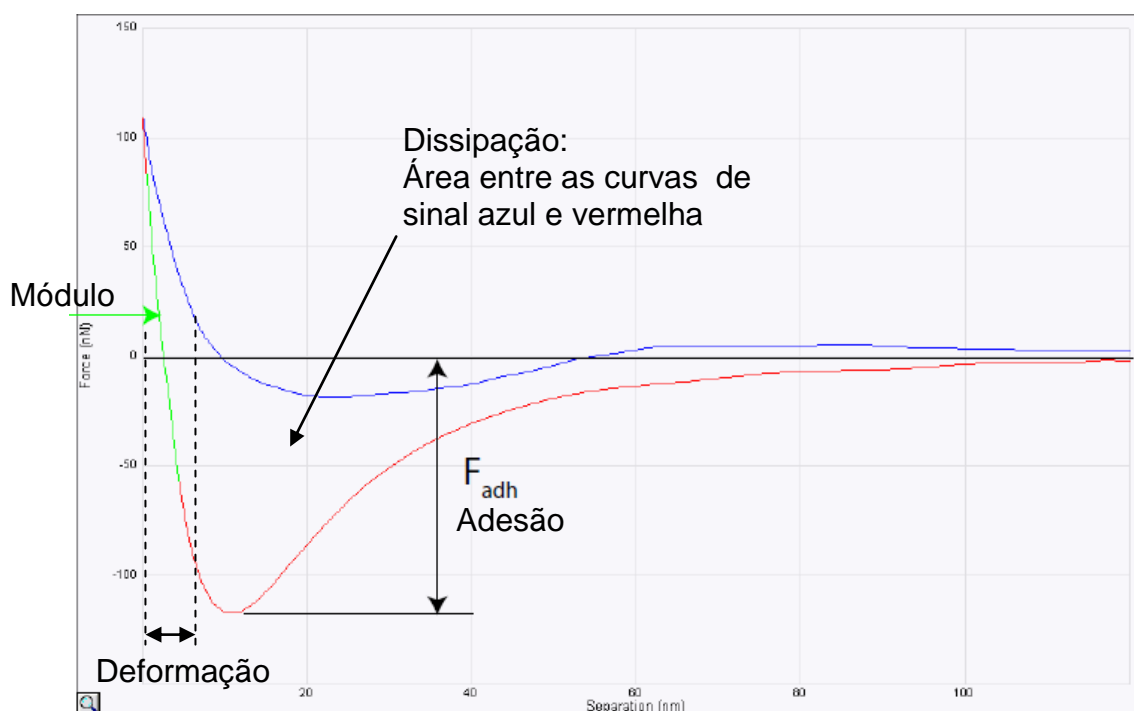


Figura 4.148 Esquema representativo do sinal *Peak Force* e sua separação e interpretação nos diversos sinais que a técnica oferece: módulo (*DMT Modulus*), adesão, deformação e dissipação.

O Apêndice H apresenta todos os resultados de AFM, nas Figuras H.1 À H.36 para todas as amostras de nanocompósitos obtidos após a etapa 3D. Analisando os resultados, nota-se a formação característica de esferulitos para as amostras com menor teor de EVA na mistura. Com o aumento da quantidade de EVA, esse interfere deformando os esferulitos, como pode ser percebido na Figura 4.149.

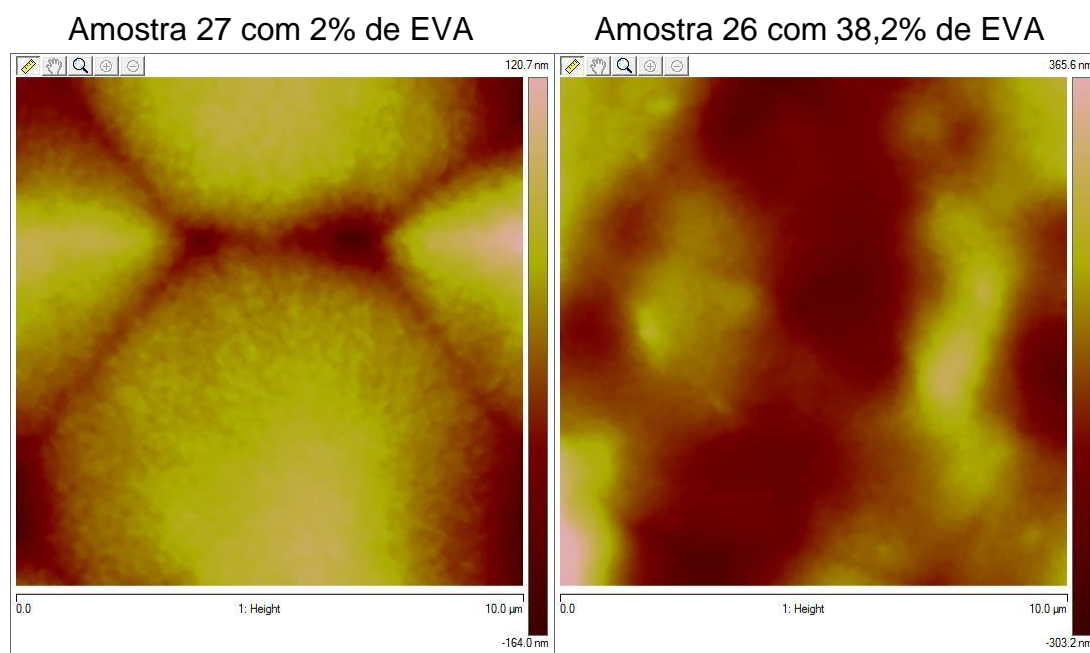


Figura 4.149 Resultados de topografia AFM para as amostras 27 (concentrado com 1:3 EVA/OMMT; 2%EVA; 3,5%OMMT) e 26 (concentrado com 3:1 EVA/OMMT; 38,2%EVA; 7%OMMT) dos nanocompósitos de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA) (largura das imagens = 10 μm).

De todos os nanocompósitos analisados, foi possível perceber nitidamente na amostra 29 uma segunda fase de módulo maior, conforme visualizado na Figura 4.150 das imagens de log do módulo (*logDTM Modulus*) para melhor visualização. Pode-se inferir sobre a presença de argila nas regiões mais claras, tanto na imagem de largura de 10 μm e 1 μm . Porém, o valor do módulo (*DTM Modulus*) que deveria ser apresentado em MPa está

sendo apresentado em unidade arbitrária. Infelizmente, o equipamento ainda necessita de ajustes em seu software para resolver essa questão, dificultando a mensuração do módulo das diferentes regiões visualizadas.

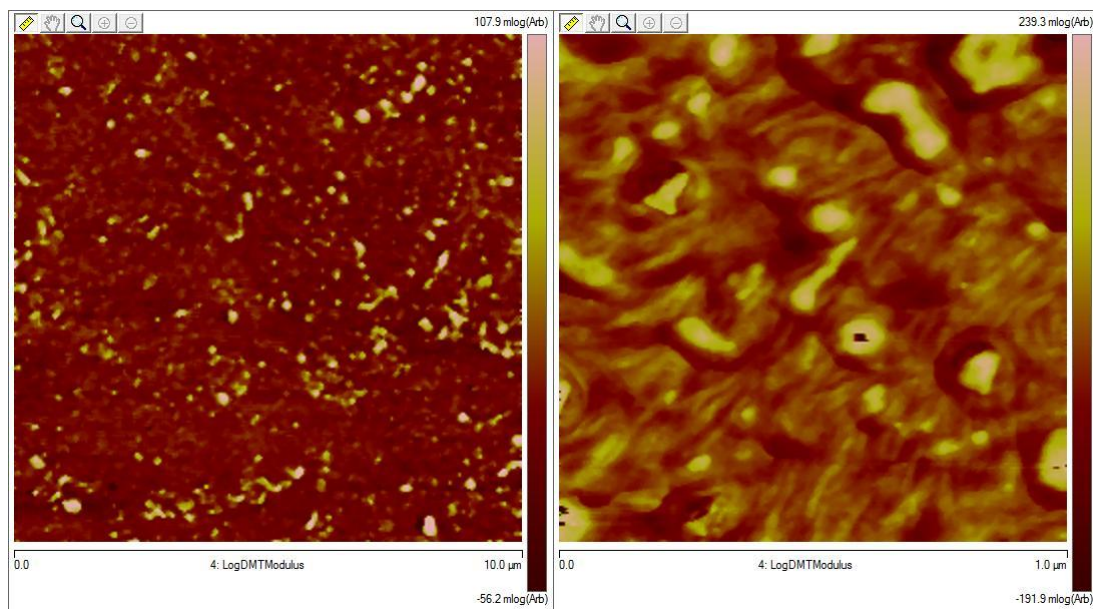


Figura 4.150 Resultados de log do módulo AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (*LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm e 1 μm).

Para as outras amostras, não foram detectadas de forma tão clara uma segunda fase como na amostra 29. As Figuras 4.151 a 4.156 mostram os resultados para as imagens com largura de 300 nm. Analisando a amostra 9, nota-se na imagem de topografia que existem regiões mais claras que são mais altas e regiões mais escuras que são mais baixas. Na segunda imagem, é representado a fase, sendo que regiões mais claras são mais duras ao atrito do que as regiões mais escuras. A terceira imagem é o sinal de *peak force error*, que soma todos os outros sinais (menos a topografia e fase). A quarta imagem é a adesão, sendo que quanto mais clara a região, maior é a força de adesão localizada naquele ponto. O mesmo raciocínio é usado para interpretar as

imagens de deformação e de dissipação. A largura das imagens são todas de 300 nm. Imaginando que a fase EVA será mais escura na imagem de fase (devido a menor resistência ao atrito), pode-se observar que a mesma região fica escura na imagem de força de adesão. Uma maior deformação na interface pode ser percebida na imagem 5.

Da mesma forma, pode-se fazer a análise das imagens dos outros nanocompósitos, sendo que em alguns casos, percebe-se a maior dispersão das regiões menos resistentes ao atrito, supostamente constituídas de EVA. A Figura 4.156 mostra os resultados de AFM para a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA no EVA (MFI 2,1) e 7,0% em massa de OMMT. Nota-se, assim como em outras amostras, alguns riscos que poderiam ser lamelas de argila recobertas por EVA, bastante próximas da superfície que foram percebidas pela ação da sonda durante o ensaio.

Porém, é necessário cuidado ao se interpretar as imagens de AFM, pois os resultados observados em muitos casos não dependem somente da amostra ensaiada, mas de um conjunto de variáveis que podem interferir no resultado, tais como o modo de análise utilizado, o tipo e tamanho de sonda e cantilever, a calibração realizada no equipamento e outros fatores externos. Todas essas variáveis podem criar interferências nas imagens e artefatos que podem confundir a análise e comprometer as conclusões do estudo. A técnica é tão sensível, que uma simples perturbação na rede elétrica que não seja devidamente filtrada pode criar artefatos nas imagens obtidas.

Estudos recentes que estão utilizando o modo Peak Force na AFM mostram que boa parte dos detalhes vistos nas imagens de polímeros podem ser artefatos, devido ao fato de que a largura das sondas utilizadas pode não detectar as verdadeiras diferenças entre uma região e outra por ser muito maior que esses detalhes. Dessa forma, seria necessário utilizar sondas com largura menor, facilitando a detecção de detalhes e fases diferentes nos polímeros.

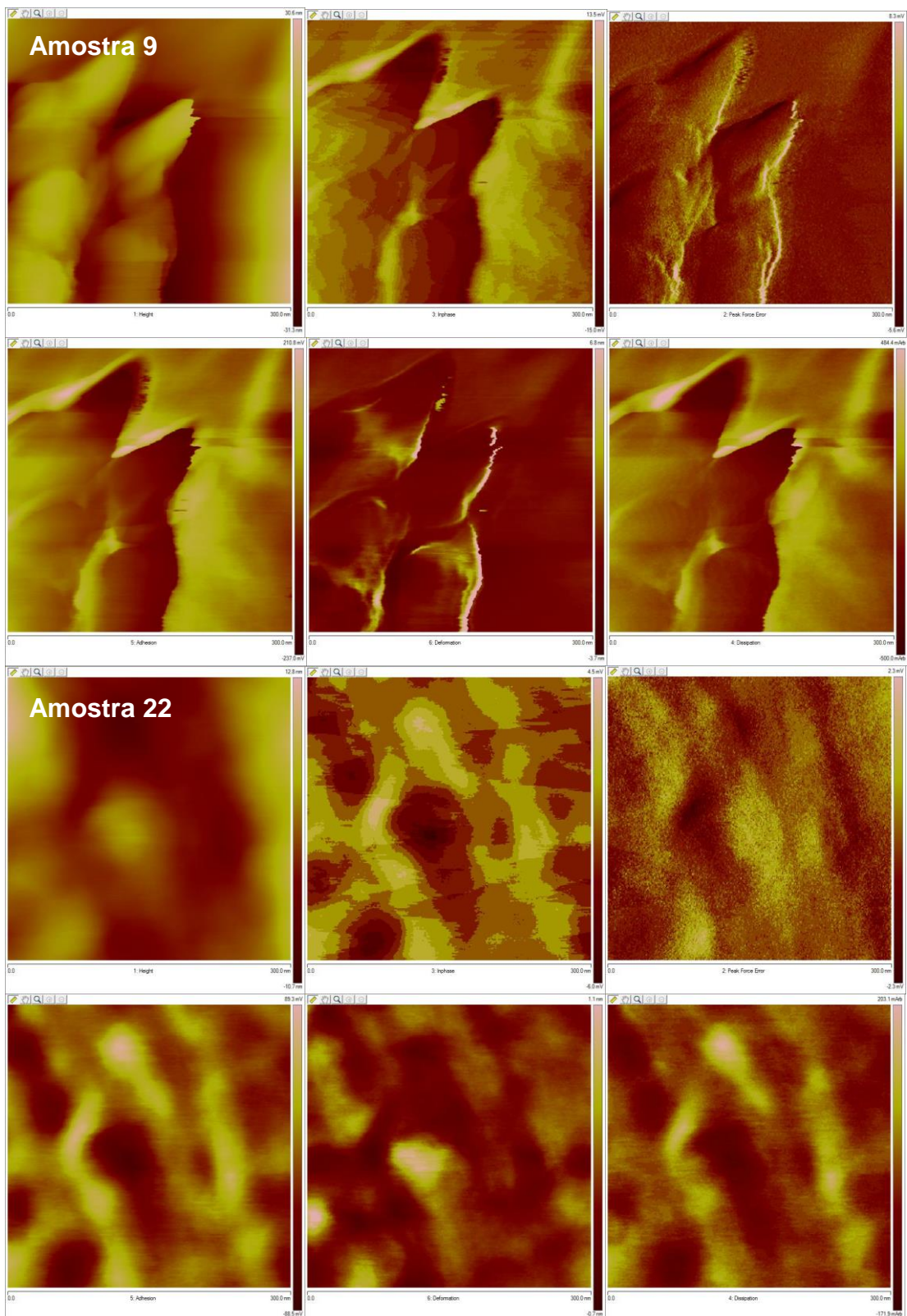


Figura 4.152 Resultados de AFM para as amostras 9 e 22: topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação e dissipação.

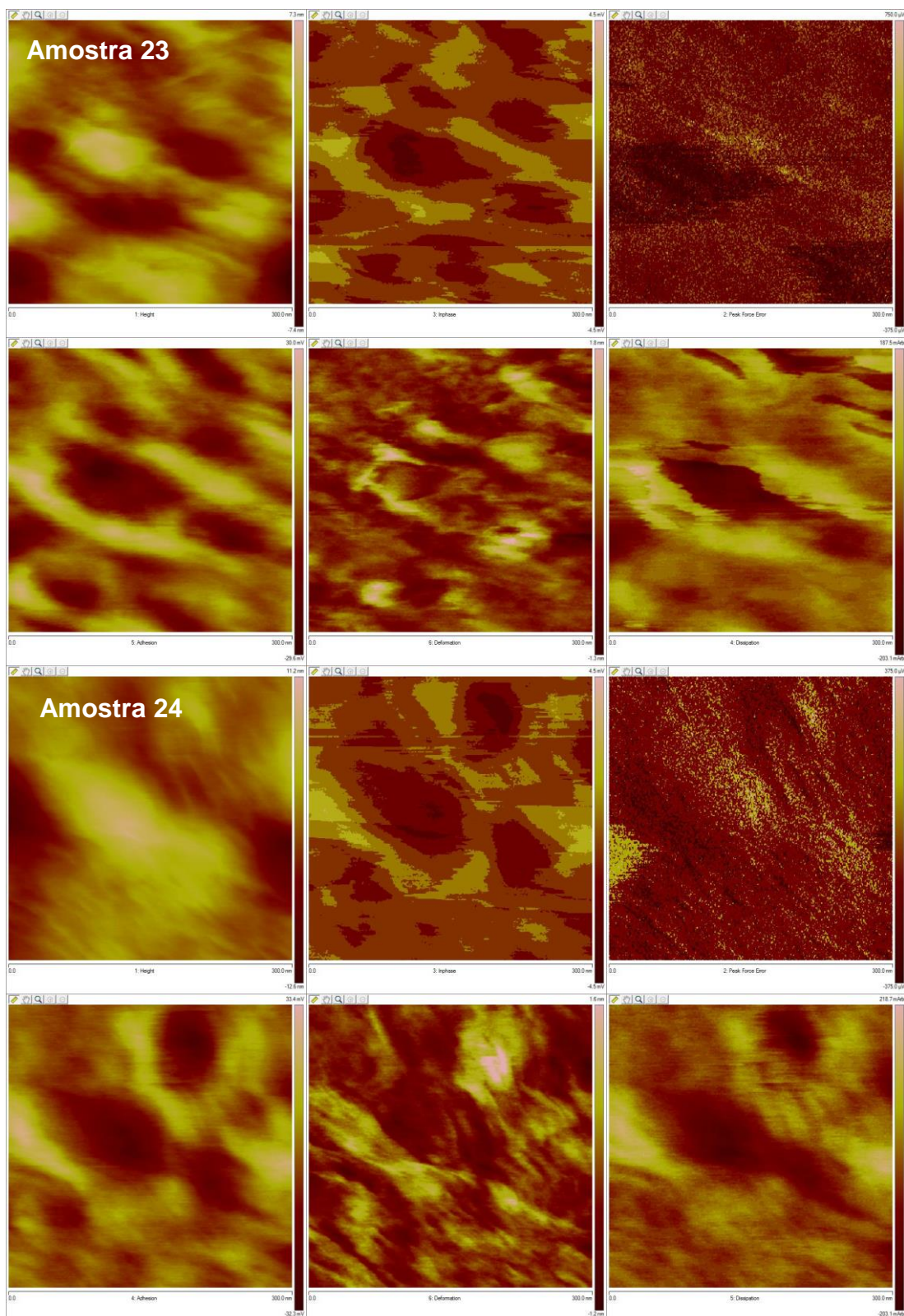


Figura 4.153 Resultados de AFM para as amostras 23 e 24: topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação e dissipação.

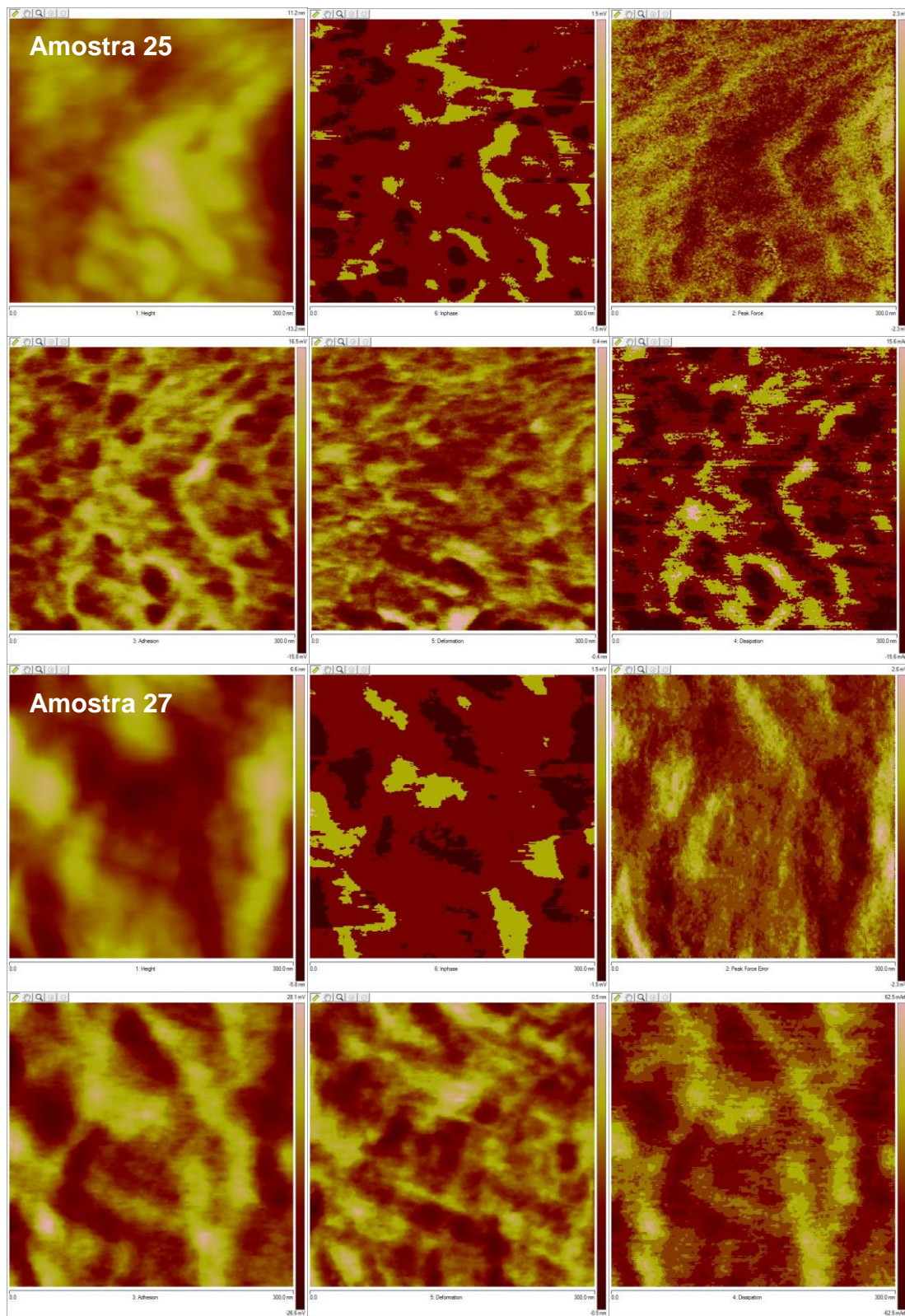


Figura 4.154 Resultados de AFM para as amostras 25 e 27: topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação e dissipação.

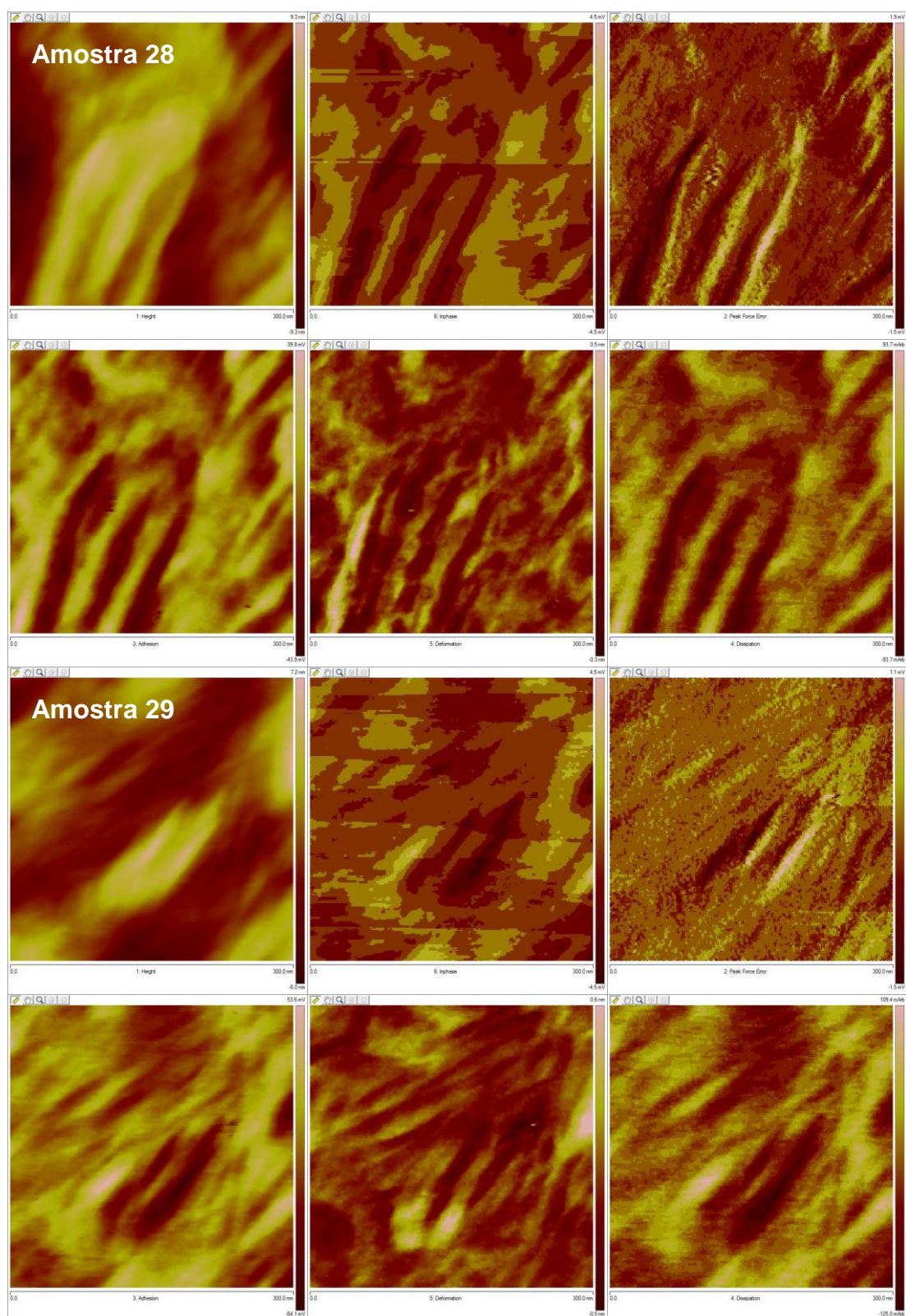


Figura 4.155 Resultados de AFM para as amostras 28 e 29: topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação e dissipação.

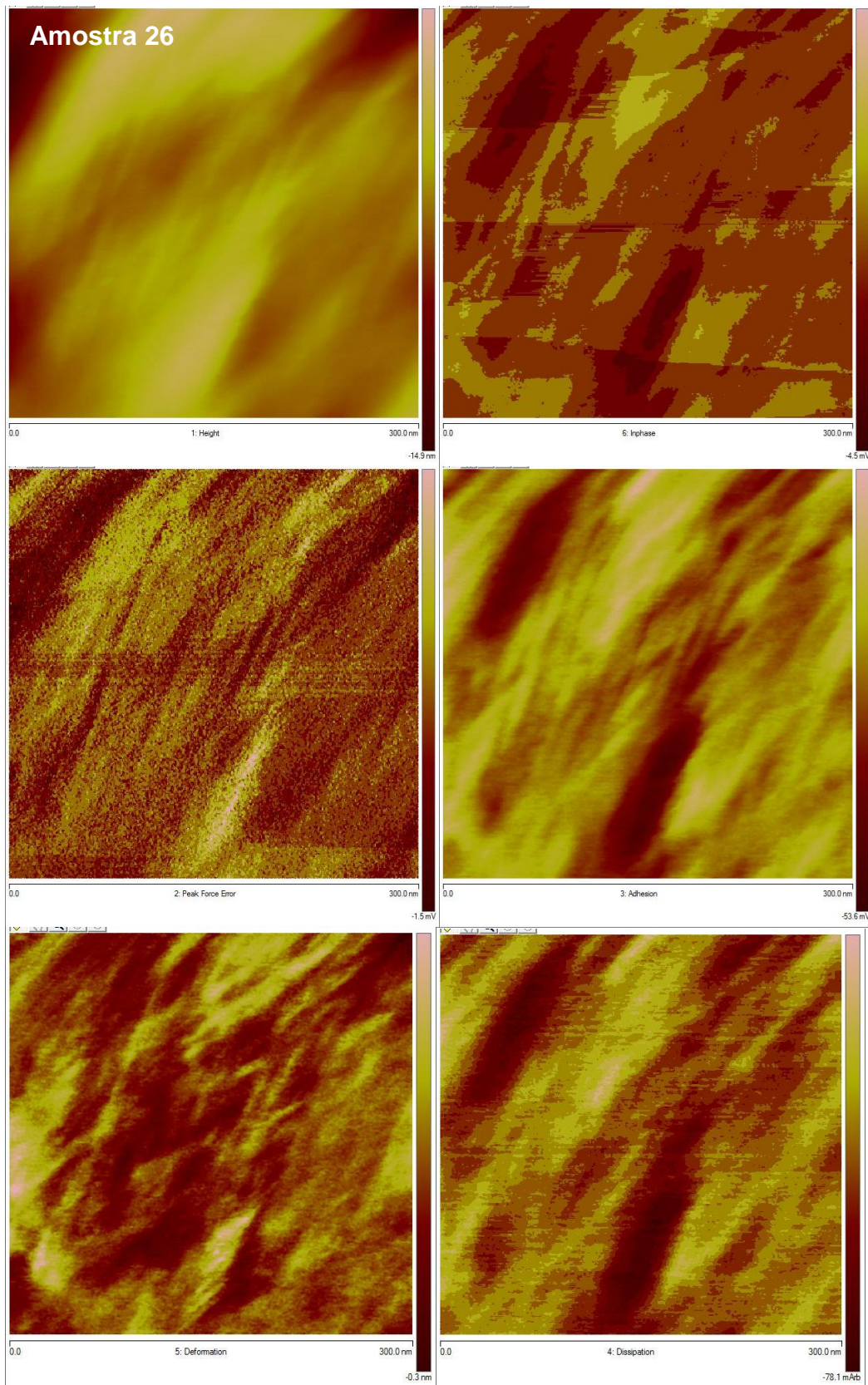


Figura 4.156 Resultados de AFM para a amostra 26: topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação e dissipação.

Outra questão está na preparação da amostra. Os filmes de nanocompósitos foram analisados pela técnica diretamente em sua superfície. Assim, as heterogeneidades um pouco mais profundas podem ficar encobertas pois a técnica detecta perturbações mais próximas à superfície de polímero. Especialmente para o modo *peak force*, estudos recentes estão preparando as amostras da mesma forma que a preparação para microscopia eletrônica de transmissão. O filme é embutido em resina específica e então é realizado o trimming da amostra. A superfície cortada será levada ao microscópio de força atômica ainda embutida na resina e então é realizada a tentativa de obtenção de imagens dessa superfície cortada, podendo detectar as heterogeneidades internas dos materiais.

Apesar da calibração realizada ser específica para polímeros da família dos polietilenos, os resultados de AFM obtidos não são conclusivos, necessitando de mais estudos e aprofundamento quanto esse novo modo de interpretação de informações. Com relação ao sinal de módulo, o mesmo não foi obtido para imagens de largura 600 e 300 nm pois o equipamento apresentou durante o seu uso problemas com a obtenção desse resultado, provocando o travamento do sistema além do fato de que os resultados obtidos não estarem totalmente coerentes com os resultados contidos no manual do modo *peak force*, sendo desconsiderados dessa tese e necessitando de ajustes.

Mesmo com esses problemas, a técnica de AFM utilizando o modo *Taping Mode – QMN Peak Force* apresenta um conjunto de informações bastante interessante que podem auxiliar no entendimento da morfologia dos nanocompósitos polímeros e complementar as caracterizações tradicionais.

5 CONCLUSÕES

O projeto desde o início apresentou-se bastante desafiador, visto que diversos desafios precisaram ser enfrentados para atender aos objetivos propostos, dentre eles o domínio da técnica de *spray drying* como etapa de processamento após os processos de intercalação em suspensão de sistemas polímero/argila e a pesquisa de uma rota de processamento pela técnica de *spray drying* que levasse à dispersão e exfoliação das camadas de argila em matrizes poliméricas.

Foi possível adaptar o *spray dryer* para a utilização de diversos solventes orgânicos normalmente utilizados nos processos de intercalação em suspensão. Os testes iniciais e a experiência adquirida utilizando o *spray dryer* permitiu definir um protocolo de uso do equipamento para polímeros que não existe em seu manual de operação. Foram pesquisadas três rotas distintas de intercalação em suspensão e processamento por *spray drying*, sendo a rota 3 de argila OMMT dispersa em clorofórmio, com a posterior adição de uma solução de etileno-acetato de vinila (EVA) dissolvido em clorofórmio, a que obteve resultados satisfatórios.

Os resultados de SEM do pó do nanocompósito EVA/OMMT obtido após o processo de *spray drying* indicaram que o pó obtido é bastante fino, com morfologia em formato de flocos e com tamanho médio de partículas bastante uniforme, em torno de 10 μm . O material apresentou-se seco assim que foi recuperado do processo e as partículas não apresentaram aglomeração entre si podendo ser facilmente separadas. O uso do processo de *spray drying* demonstrou ser um forma eficiente tanto de secagem quanto de eliminação de resíduos de solvente que poderiam alterar as condições de processamento.

Na incorporação de pós concentrados de *spray drying*, Drais e extrusora, contendo 1:1 em massa de EVA-OMMT em uma matrizes de LLDPE com MFI de 0,7, 1,5 e 29, utilizando EVA's com 8,5% e 19%VA e 3,5% de OMMT (etapa 3B), os resultados de DRX dos pós concentrados mostraram que a mudança no teor de acetato de vinila (%VA) no EVA altera os resultados de deslocamento dos ângulos característicos da argila, dependendo do tipo de

processamento utilizado. Para o processo de *spray drying*, o deslocamento para ângulos menores é mais efetivo para 19%VA do que para 8,5%VA devido a dificuldade de se solubilizar o EVA com 8,5%VA em clorofórmio no início do processo e à uma possível retirada de parte do modificador orgânico da argila pelo solvente orgânico durante a intercalação em suspensão. Porém, para o processamento por Drais, o efeito foi contrário, com deslocamento para ângulos menores somente para 8,5%VA, devido ao menor teor de acetato de vinila. Para o processamento por extrusora, ocorreu um pequeno aumento nos ângulos utilizando os dois EVA's devido a um possível colapso da estrutura original da OMMT durante o processamento. O pó concentrado de *spray drying* obtido através da mistura em solução de EVA com 19%VA com OMMT (na proporção de 1:1 em massa) obteve o melhor resultado de espaçamento basal das lamelas de argila.

Com relação aos resultados de DMA dos filmes obtidos após a etapa 3B, destacou-se o comportamento do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* com EVA (19%VA) e 3,5% em massa de argila onde a Tg aumentou de -116 °C para -110 °C (6 °C de diferença, 5,3%) devido possivelmente a uma maior interação das lamelas de argila com o EVA e a matriz de LLDPE, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas. O mesmo comportamento também foi observado em menor grau para outros nanocompósitos, destacando-se dentre eles o nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais com EVA (8,5%VA) e 3,5% em massa de argila onde a Tg aumentou de -116,2 °C para -112,6 °C (3,6 °C de diferença; 3,1%). O módulo de perda (E'') e módulo de armazenamento (E') aumentaram com a adição dos pós concentrados de EVA-OMMT em comparação com as blendas LLDPE-EVA, para os processamentos por *spray drying*, Drais e extrusora. Para os nanocompósitos obtidos com pós concentrados obtidos por *spray drying*, o aumento de E'' e E' em comparação com a blenda LLDPE-EVA foi mais evidente para a matriz de LLDPE com MFI de 29 e, nessa condição, ainda maior para o pó concentrado com 19%VA.

Ainda na etapa 3B na análise por TEM dos nanocompósitos, observou-se que, com o aumento do MFI da matriz de LLDPE e o aumento do %VA do

EVA, as regiões onde a argila está presente apresentaram um aumento de sua dimensão, podendo facilitar o processo de intercalação e dispersão da argila na matriz. Na análise de DRX, notou-se que os nanocompósitos obtidos com pó concentrado de *spray drying* apresentaram resultados de espaçamento das lamelas de argila próximos aos resultados obtidos com os pós concentrados de Drais e extrusora. Por outro lado, quando se analisa os nanocompósitos obtidos com a matriz de LLDPE com MFI de 29, percebe-se que o nanocompósito de *spray drying* apresenta um desempenho melhor que os outros processos, quando se utiliza o EVA com 19%VA. Também pode-se afirmar que os resultados obtidos com o processamento via Drais foram bastante interessantes, podendo ser pesquisados com mais profundidade em futuros trabalhos.

Analisando os resultados de permeabilidade após a etapa 3B para a matriz de LLDPE com MFI de 29, o nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA-OMMT obtido por *spray drying* com 19%VA apresentou o melhor resultado de permeação, mesmo com uma pequena diminuição da cristalinidade, quando comparado com sua blenda LLDPE-EVA respectiva.

Após a etapa 3C e 3D, filmes de LLDPE com MFI 29 foram produzidos incorporando pós concentrados de EVA/OMMT por *spray drying*, mantendo fixa o teor de acetato de vinila em 19%VA e variando a concentração em massa de EVA/OMMT (1:3, 1:1 e 3:1) e o percentual de argila organofílica incorporada (3,5%, 5% e 7% em massa de OMMT) nos pós concentrados.

Analisando os processos de obtenção dos pós concentrados, o processo de mistura por extrusora apresentou um limite no poder de incorporação de altas quantidades de argila na matriz de EVA. Já para o processamento por Drais, foi possível incorporar grandes quantidades de argila, mas os resultados de dispersão e intercalação dependem do uso de argila modificada e compatível com a matriz utilizada. Para o processamento por *spray drying*, o mesmo apresentou-se bastante eficiente na incorporação de grande quantidades de argila em matrizes de EVA. Porém, é necessário cuidado ao usar solventes orgânicos que possam reduzir a dispersão e intercalação da

argila devido a possíveis interações do solvente com o modificador orgânico da argila.

Nas análises de DSC após a etapa 3D, observou-se à partir da amostra 23 até a amostra 26 que o grau de cristalinidade das amostras é maior que o detectado nos filmes brancos de LLDPE-EVA, indicando uma possível ação da argila como agente nucleante na cristalização. Nota-se também que o ΔH_m da fase EVA diminui com a adição do pó concentrado de EVA/OMMT quando se compara com o filme branco respectivo ao nanocompósito analisado. Ao mesmo tempo, para as amostras 24, 25 e 26, a adição do pó concentrado de EVA/OMMT aumenta o ΔH_m da fase LLDPE. Assim, pode-se supor que a cristalização é facilitada preferencialmente na matriz de LLDPE desses nanocompósitos, podendo ser um indício da dispersão da argila além dos domínios de EVA e atuando como agente nucleante na cristalização da matriz, corroborando com os resultados de T_c para esses nanocompósitos.

Nas análises de DMA após a etapa 3D, para a maioria dos nanocompósitos a T_g aumentou em comparação com filme branco de LLDPE-EVA. Possivelmente, para esses nanocompósitos pode ter ocorrido uma melhor dispersão das lamelas de argila, obtendo uma maior interação entre a nanocarga e a matriz, diminuindo a mobilidade dos segmentos de cadeias poliméricas. Mesmo para filmes com 38,2%EVA teórico (7,3%VA teórico), ocorreu um aumento tanto de E'' quanto de E' com a adição dos pós concentrados de EVA-OMMT em comparação com as blendas LLDPE-EVA. A presença da argila melhor dispersa aumenta a interação com a matriz no nanocompósito, praticamente eliminando o efeito da redução dos módulos E'' quanto de E' quando se adiciona somente EVA à matriz de LLDPE. Além desse efeito, também detectou-se o aumento da T_g devido a redução da mobilidade das cadeias poliméricas.

Com o aumento do %EVA e consequentemente o aumento do %VA nos nanocompósitos, foi possível perceber nas análises de TEM o efeito de aumento do espaçamento entre as lamelas de argila, sendo que na amostra 26 foram obtidos os melhores resultados. A amostra 26 é o nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de EVA/OMMT obtido por *spray drying*

com 19%VA no EVA (MFI 2,1) e 7,0% em massa de OMMT. Esse nanocompósito possui 38,2% de EVA e 7,3%VA (valores teóricos). Visualizou-se nas micrografias da amostra 26 a intercalação das lamelas de argila de forma efetiva e a exfoliação de maneira parcial. O pó concentrado de *spray drying* utilizado na amostra 26 possui uma proporção de 3:1 em massa de EVA/OMMT e obteve os melhores resultados de DRX nesse trabalho.

Analisando os resultados de permeabilidade dos nanocompósitos, nota-se que todos apresentam a permeabilidade a oxigênio menor que os seus respectivos filmes brancos, pois com a adição de argila e sua boa dispersão na matriz polimérica aumenta a tortuosidade na matriz, aumentando o caminho livre médio para a difusão do oxigênio. Da mesma forma que ocorre uma redução da cristalinidade para os filmes brancos de LLDPE-EVA, a cristalinidade dos nanocompósitos também foi reduzida com o aumento do %EVA nos filmes. Assim, existe uma competição entre o aumento da permeabilidade devido a redução da cristalinidade e, ao mesmo tempo, uma redução da permeabilidade devido ao aumento do percentual de argila na matriz, desde que essa argila esteja dispersa adequadamente. Na amostra 26, com a adição de 7,0% de argila, a permeabilidade a oxigênio reduziu bastante, se distanciando da linha de tendência da permeabilidade a oxigênio traçada com base nos valores para os filmes brancos. Para esse nanocompósito, mesmo com 38,2%EVA no filme (7,3%VA teórico) e com a redução da cristalinidade facilitando a difusão, o aumento da tortuosidade foi maior e, portanto a permeabilidade a oxigênio diminuiu consideravelmente. O coeficiente de permeabilidade do filme de LLDPE-EVA com 38,2%EVA foi de $2,81 \pm 0,22$ Barrer e do nanocompósito (com 7% em massa de OMMT) foi de $1,75 \pm 0,02$ Barrer, representando uma redução de 38% na permeabilidade.

De maneira geral, os melhores resultados foram obtidos para o nanocompósito que incorporou o pó concentrado de *spray drying* que possui 3:1 EVA/OMMT e 7% em massa de argila, apresentando uma estrutura intercalada e com evidências de exfoliação com base nos resultados de TEM. Esse nanocompósito também obteve o melhor resultado de barreira ao oxigênio, quando comparado com o desempenho dos outros nanocompósitos.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como sugestões para futuros trabalhos, podem ser citadas:

- a continuação desse estudo, buscando o aprimoramento da técnica proposta, permitindo futuras aplicações não só para nanopartículas de argila, mas para outros tipos de cargas e nanocargas, bem como para outros tipos de sistemas solvente-carga-polímero na intercalação em suspensão e no processamento por *spray drying*;
- aprofundar os estudos e a caracterização das suspensões de EVA/OMMT obtidas e desenvolver novas estratégias de incorporação e obtenção de nanocompósitos poliméricos de argila através do processo de *spray drying* de suspensões polímero-argila, com foco na busca pela melhoria da dispersão das nanopartículas de argila na matriz, bem como no aprimoramento da técnica na incorporação dos pós concentrados em matriz polares e apolares;
- aprofundar os estudos e a caracterização dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos por *spray drying*, tais como as características reológicas e sua influência nas condições de processamento dos polímeros, com foco na futura aplicação desses pós concentrados na indústria;
- continuar os estudos que relacionam o uso desses pós concentrados de *spray drying* em polímeros e as alterações nas suas propriedades de transporte de gases, buscando entender a permeseletividade (razão entre os coeficientes de permeabilidade do CO₂ e O₂) e o coeficiente de permeabilidade a vapor de água, buscando uma futura aplicação no setor de embalagens;
- estudar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos e realizar estudos para determinação do grau de cristalinidade e do tamanho aparente de cristalito dos nanocompósitos obtidos nesse trabalho, a partir da deconvolução matemática dos difratogramas de Raios-X, para complementar as análises realizadas;
- estudar os modelos de permeabilidade descritos na literatura, tais como o modelo de Cussier-Aris, modelo de Fredrickson e Bicerano, modelo de Bharadwaj, comparados com o modelo de Nielsen, de forma a entender a

influência das morfologias obtidas com a incorporação dos pós concentrados de argila obtidos por *spray drying* em matrizes poliméricas;

- explorar as outras alternativas de matrizes com MFI's diferentes e EVA's com %VA diferentes, usando a estratégia dessa tese para obter novos nanocompósitos e avaliar suas morfologias e caracterizar suas propriedades, fazendo a comparação dos processos de *spray drying*, Drais e extrusora;

- buscar resolver os problemas de entupimento que ocorreram com alguns sistemas solvente-argila-polímero nesse trabalho e testar outras configurações de atomizadores, como por exemplo o atomizador ultrassônico que possui canais internos mais largos para o fluxo das suspensões em comparação ao atomizador utilizado nesse trabalho, produzindo partículas em torno de 60 μm através de um processo de formação das gotículas por vibração; ou o atomizador para três fluidos, que permite a entrada do fluxo de gás e de duas soluções/suspensões simultâneas separadamente, que serão misturadas no momento da atomização das gotículas;

- investigar futuras aplicações do sistema estudado para outros interesses industriais, tais como materiais e sistemas eletrônicos e sensores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROSATO, D. V. An overview of composites – Chapter 1. In: LUBIN, G. **Handbook of Composites**. New York: Van Nostrand Reinhold Com., 1982.
- [2] CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 2 ed. Springer, New York: 1998.
- [3] HUSSAIN, F.; HOJIAT, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. E. **Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing and application: an overview**. Journal of Composite Materials 40 (2006) 1511-1575.
- [4] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P.; SUN, T. GARCES, J. M.; JÉROME, R. **Polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by the polymerization-filling technique: synthesis and mechanical properties**. Polymer 43 (2002) 2123-2132.
- [5] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Progress in Polymer Science 28 (2003) 1539-1641.
- [6] ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials**. Materials Science and Engineering 28 (2000) 1-63.
- [7] FORNES, T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight**. Polymer 42 (2001) 9929-9940.
- [8] PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-clay nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [9] KOMATSU, D.; HARUMI, O.; RUVOLO FILHO, A.C. **Avaliação comparativa entre os nanocompósitos de argila motmorilonita/LLDPE e com hexaniobato de potássio/LLDPE: caracterização das propriedades mecânicas e de transporte**. Polímeros 24 (2014).

- [10] FORMES, T. D.; PAUL, D. R. **Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories**. *Polymer* 44 (2003) 4993-5013.
- [11] TJONG, S. C. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites**. *Material Science and Engineering* 53 (2006) 73-197.
- [12] POWELL, C. E.; BEALL, G. W. **Physical properties of polymer/clay nanocomposites**. *Curr. Opin. in Solid State and Material Science* 10 (2006) 73-80.
- [13] VAIA, R. A.; TEUKOLKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. **Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates**. *Chemistry of Materials* 6 (1994) 1017-1022.
- [14] Buchi – **Training papers spray drying**. Disponível em: www.buchi.com. Acesso em: 29/03/2011.
- [15] Buchi – **Quick operation guide mini spray dryer B-290**. Disponível em: www.buchi.com. Acesso em: 29/03/2011.
- [16] Buchi – **Operation manual mini spray dryer B-290**. Disponível em: www.buchi.com. Acesso em: 29/03/2011.
- [17] **Modern Plastics, Encyclopedia Handbook**. McGraw-Hill (1994) 27-37.
- [18] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 2nd edition. New York, John Wiley and Sons: (1975).
- [19] SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E. **Polymer Chemistry - An Introduction**. 4th edition. Marcel Dekker, Inc., New York: (1996).
- [20] PASSADOR, F. R. **Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte em nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE e OMMT**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2012.
- [21] PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: structures, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.

- [22] COUTINHO, F. M. B.; MELO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. *Polímeros* 13 (2003) 1-13.
- [23] GABRIEL, C.; LILGE, D. **Comparison of diferente methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE**. *Polymer* 42 (2001) 297-303.
- [24] ISLAM, M. A.; HUSSEN, I. A.; ATIQULLAH, M. **Effects of branching characteristics and copolymer composition distribution on non-isothermal crystallization kinetics of metallocene LLDPEs**. *European Polymer Journal* 43 (2007) 599-610.
- [25] WANG, C.; CHU, M. C.; LAI, S. M.; SHIH, H. H.; YANG, J. C. **Microstructures of a highly short-chain branched polyethylene**. *Polymer* 42 (2001) 1733-1741.
- [26] RAZAVI-NOURI, M.; HAV, J. N. **Thermal and dynamic mechanical properties of metallocene polyethylene**. *Polymer* 42 (2001) 8621-8627.
- [27] CANEVAROLO, Jr. S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.
- [28] Catálogo eletrônico da Braskem – **materiais poliméricos**. Disponível em: www.braskem.com.br. Acesso em: 29/03/2011.
- [29] HAGE, E.; PESSAN, L.A. **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos - Módulo 7: Blendas Poliméricas**. São Carlos, 2001. 142p. Apostila, Universidade Federal de São Carlos.
- [30] WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.
- [31] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymers Blends**. New York: Academic Press Inc, v.1, 1978.
- [32] CORRÊA, C. A. F. **Modificação de impacto de poliamidas através da incorporação de elastômeros nitrílicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 1988.

- [33] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. **Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder Part I: dispersion and coalescence - a review.** *Polymer Engineering and Science* 32 (1992) 1824-1833.
- [34] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology.** Ney York: Hanser Publishers, 1989.
- [35] TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing.** Canada: John Wiley & Sons, 1979.
- [36] COMYN, J. **Polymer Permeability.** London: Elsevier Applied Science, 1988.
- [37] CRANK, J. **The mathematics of diffusion.** 2nd. ed. New York: Oxford, 1992.
- [38] CARVALHO, G. M. **Correlação entre cristalinidade, propriedades de transporte e algumas bandas do espectro de infravermelho do politereftalato de etileno.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 1995.
- [39] STEINGISER, S; NEMPPOS, S. P.; SALAME, M. **Barrier polymers.** In: KIRK, O. *Encyclopedia of chemical technology.* New York: John Willey & Sons, 1978.
- [40] SALAME, M. **The use of low permeation termoplastics in food and beverage packing.** In: BIKALES, N. M. *Polymer science and technology.* New York: Plenum Press, v. 6, 1974.
- [41] KOROS, W. J.; MOADDEB, M. **Gas barrier polymers.** In: SALAMONE, J. C. *Polymeric materials encyclopedia,* New York: CRC Press, 1996, v. 4, p. 2697-2717.
- [42] NIELSEN, L. W. **Journal of Macromolecular Science A1,** p.929 (1967) *Apud* YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 35, p.2289-2294 (1997).

- [43] KORNMAN, X. **Synthesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites**: Introduction. Lulea: Lulea Tekniska Universitet, 2000.
- [44] BEALL, G. W. **A new model for interpreting nanocomposites behavior**. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE, 57, 2000, New York: Society of Plastics Engineering, 2000. 1CD.
- [45] BHARADWAJ, R. K. **Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites**. *Macromolecules*, v. 34, p. 9189-9192, 2001.
- [46] PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GERAD, JF.; ESPUCHE, E. **Influence of the compatibilizer polarity and molar mass on morphology and the gas barrier properties of polyethylene/clay nanocomposites**. *Journal of Polymer Science (part B, Polymer Physics)* 46 (2008) 2593-2604.
- [47] CUSSLER, E.L.; HUGHES, S.E.; WARD, W.J.; ARIS, R. **Barrier membranes**. *Journal of Membrane Science* 38 (1988) 161-174.
- [48] GUSEV, A.A.; LUSTI, H.R. **Rational design of nanocomposites for barrier applications**. *Advanced Materials* 13 (2001) 1641-1643.
- [49] FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, J. **Barrier properties of oriented disk composites**. *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) 2181-2188.
- [50] ZANETTI, M.; LOMAKIN, S.; GIOVANNI, C. **Polymer layered silicate nanocomposites**. *Macromol. Mater. Eng.* 279 (2000) 1-9.
- [51] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. **A review on polymer-layered silicate nanocomposites**. *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1119-1198.
- [52] ZARE-SHAHABADI, A.; SHOKUHFAR, A.; EBRAHIMI-NEJAD, S.; ARJMAND, M. **Modeling the stiffness of polymer/layered silicate nanocomposites: More accurate predictions with consideration of exfoliation ratio as a function of filler content**. *Polymer Testing* 30 (2011) 408-414.

- [53] SHENG, N.; BOYCE, M.C.; PARKS, D.M.; RUTLEDGE, G.C.; ABES, J.I.; COHEN, R.E. **Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle**. *Polymer* 45 (2004) 487-506.
- [54] GALVANI, F. **Efeitos da incorporação de ionômeros de poliéster na estrutura e nas propriedades de sorção e transporte de dióxido de carbono (CO₂) em Poli(tereftalato de etileno) (PET)**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2004.
- [55] VIDOTTI, S. E. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de PET/argila organofílica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2005.
- [56] BOESEL, L.F. **Nanocompósitos de poli (tereftalato de etileno) e argila**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, 2001.
- [57] BOESEL, L. F.; PESSAN, L. A. **Poly (ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites: morphological characterization**. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 14, p. 89-94, 2002.
- [58] VIDOTTI, S. E.; PESSAN, L. A. **Poly (ethylene terephthalate)-organoclay nanocomposites: morphological, thermal and barrier properties**. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 22, p. 57-64, 2004.
- [59] KOMATSU, D. **Nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)/argila montmorilonita (Cloisite 20A): processamento, morfologia e propriedades**. Tese (Doutorado em Ciências: concentração Físico-Química) Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, São Carlos, 2013.

- [60] LEE, J-H.; JUNG, D.; EUI, C. **Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer**. *Composites Science and Technology* 65 (2005) 1996-2002.
- [61] CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A.D. **Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review**. *European Polymer Journal* 45 (2009) 967-984.
- [62] PICARD, E.; VERMOGEN, A.; GERARD, J-F.; ESPUCHE, E. **Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by melt blending: Influence of the clay content and dispersion state consequences on modelling**. *Journal of Membrane Science* 292 (2007) 133-144.
- [63] HERREA-ALONSO, J.M.; MARAND, E.; LITTLE, J.C.; COX, S.S. **Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions**. *Journal of Membrane Science* 337 (2009) 208-214.
- [64] MITTAL, V. **Gas permeation and mechanical properties of polypropylene nanocomposites with thermally-stable imidazolium modified clay**. *European Polymer Journal* 43 (2007) 3727-3736.
- [65] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. Boston: Butterworths, 1975.
- [66] BERNARDO, P. R. A. **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos com nanopartículas de dióxido de titânio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2009.
- [67] PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. F.; BERNARDO, P. R. A.; VIDOTTI, S. E. **Processo para preparação de nanocompósitos, nanocompósitos obtidos e composições dos ditos nanocompósitos com matrizes poliméricas**. In: DEPOSITO DE PATENTE (Depositante: Fundação Universidade Federal de São Carlos), 06/05/2008, São Paulo/SP. Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): PI 0801349-7, 2008.

- [68] PESSAN, L. A.; CARVALHO, A. J. F.; VIDOTTI, S. E.; BERNARDO, P. R. A. **Processo para preparação, recobrimento e funcionalização de argilominerais e seu uso para a produção de nanocompósitos poliméricos e seus produtos resultantes**. In: DEPOSITO DE PATENTE (Depositante: Fundação Universidade Federal de São Carlos), 06/05/2008, São Paulo/SP. Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI): PI 0801349-7, 2008.
- [69] PESSAN, L. A.; BERNARDO, P. R. A.; CARVALHO, A. J. F.; VIDOTTI, S. E. **Nanocomposites of poly (ethylene terephthalate) with titanium nanoparticles**. THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS 24), junho 2008, Salerno-Itália.
- [70] PESSAN, L. A.; BERNARDO, P. R. A.; CARVALHO, A. J. F.; VIDOTTI, S. E. **Effects of PVOH and polyester ionomer as exfoliation agents to prepare EVOH-MMT nanocomposites**. THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS 24), junho 2008, Salerno-Itália.
- [71] PESSAN, L. A.; BERNARDO, P. R. A.; CARVALHO, A. J. F. **Preparation and characterization of polymer nanocomposites with titanium dioxide nanoparticles**. THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS 26), julho 2010, Banff-Canadá.
- [72] PESSAN, L. A.; BERNARDO, P. R. A.; CARVALHO, A. J. F. **Preparation of low-density polyethylene nanocomposites with anatase titanium dioxide from colloidal suspensions**. Congresso Brasileiro de Polímeros (10° CBPol), outubro 2009, Foz do Iguaçu-Brasil.
- [73] TURCHIULI, C. A. B.; GIANFRANCESCO, A. A. C.; PALZER, S. C.; DUMOULIN, E. A. **Evolution of particle properties during spray drying in relation with stickiness and agglomeration control**. Powder Technology 208 (2011) 433–440.
- [74] NADIYANTO, A. B. D.; OKUYAMA, K. **Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges**. Advanced Powder Technology 22 (2011) 1-19.

- [75] WIDIYASTUTI, W. N.; WANG, I. W.; LENGGORO, F.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. **Simulation and experimental study of spray pyrolysis of polydispersed droplets.** *J. of Materials Research* 22 (7) (2007) 1888–1898.
- [76] OKUYAMA, M.; ABDULLAH, I. W.; LENGGORO, F.; ISKANDAR, F. **Preparation of functional nanostructured particles by spray drying.** *Advanced Powder Technology* 17 (6) (2006) 587–611.
- [77] CHANG, H. W.; OKUYAMA, K. **Optical properties of dense and porous spheroids consisting of primary silica nanoparticles.** *Journal of Aerosol Science* 33 (12) (2002) 1701–1720.
- [78] ISKANDAR, F.; GRADON, K.; OKUYAMA, K. **Control of the morphology of nanostructured particles prepared by the spray drying of a nanoparticle sol.** *Journal of Coll. and Interf. Science* 265 (2) (2003) 296–303.
- [79] ISKANDAR, F.; CHANG, H. W.; OKUYAMA, K. **Preparation of microencapsulated powders by an aerosol spray method and their optical properties.** *Advanced Powder Technology* 14 (3) (2003) 349–367.
- [80] NADIYANTO, A. B. D.; KAIHATSU, Y.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. **Rapid synthesis of a BN/CNT composite particle via spray routes using ferrocene/ethanol as a catalyst/carbon source.** *Materials Letters* 63 (21) (2009) 1847–1850.
- [81] NADIYANTO, A. B. D.; KIM, S. G.; ISKANDAR, F.; OKUYAMA, K. **Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters.** *Microporous and Mesoporous Materials* 120 (3) (2009) 447-453.
- [82] DU, X.; JIANG, Z.; MENG, X.; ZHE, W.; HAIYOU, Y.; LI, X.; TANG, T. **Syntheses of Opened Hollow Clay Microspheres through a Spray-Drying Approach and Their Derivative Clay/Carbon Nanotubes Composites.** *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6638-6642.
- [83] DU, X.; HAIYOU, Y.; ZHE, W.; LI, X.; TANG, T. **Effect of anionic organoclay with special aggregate structure on the flame retardancy of**

acrylonitrilebutadienestyrene/clay composites. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 587-592.

[84] DONG, W.; ZHANG, X.; LIU, YGUN.; WANG, Q.; GUI, H.; GAO, J.; SONG, Z.; LAI, J.; HUANG, F.; QIAO, J. **Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability.** *Polymer* 47 (2006) 6874-6879.

[85] ZANETTI, M.; COSTA, L. **Preparation and combustion of polymer/layered silicate nanocomposites based upon PE and EVA.** *Polymer* 45 (2004) 4367-4373.

[86] YANG, H.; SONG, Y.; XU, B.; ZHENG, Q. **Preparation of exfoliated low-density polyethylene/montmorillonite nanocomposites through melt-extrusion.** *Chemical Research in Chinese Universities* 22 (2006) 383-387.

[87] KHONAKDAR, H. A.; WAGENKNECHT, U.; JAFARI, S.H.; HASSLER, R.; ESLAMI, H. **Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends.** *Advances in Polymer Technology* 23 (2004) 307-315.

[88] PÉON, J.; VEGA, J. F.; AROCA, M.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J. **Rheological behaviour of LDPE/EVA-c blends – I: on the effect of vinyl acetate comonomer in EVA copolymers.** *Polymer* 42 (2001) 8093-8101.

[89] MOLY, K. A.; BHAGAWAN, S.S.; GROENINCHX, G.; THOMAS, S. **Correlation between the morphology and dynamic mechanical properties of ethylene vinyl acetate/linear low-density polyethylene blends: Effects of the blend ratio and compatibilization.** *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 4526-4538.

[90] BEATRICE, C. A. G. **Estudo das propriedades reológicas de nanocompósitos para a produção de filmes tubulares.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2008.

[91] MARINI, J. **Desenvolvimento e caracterização de filmes tubulares de nanocompósitos de PEAD/EVA/argila organofílica.** Dissertação (Mestrado

em Engenharia de Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2008.

[92] HO, D. L.; GLINKA, C. J. **Effects of solvent solubility parameters on organoclay dispersions**. Chemical Materials 15 (2003) 1309-1312.

[93] Catálogo eletrônico Sabic – **Lexan 101**. Disponível em: www.sabic.com. Acesso em: 29/03/2011.

[94] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1238-79 Standard test methods for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer**, 1986.

[95] LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação do peso molecular e análise térmica**. e-Papers, Rio de Janeiro: 2001.

[96] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3985-05 Standard test methods for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor**, 2005.

[97] BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; DE MÉLO, T. J. A. **Efeito compatibilizante de uma argila organofílica na blenda PLA/Terpolímero Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila**. Polímeros 23 (2013) 531-537.

[98] UTRACKI, L. A. **Clay-containing polymeric nanocomposites**. V.1, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2004.

[99] MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. **Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: Difração de Raios-X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água**. Polímeros 20 (2010) 121.

[100] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. **Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica**. Polímeros 16 (2006) 136-140.

- [101] AMBROSIO, J. D.; LAROCCA, N. M.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. **Influence of the process parameters of an intermeshing co-rotating twin screw extruder on the morphology and notched Izod impact strength of PBT/ABS/MGE blends.** *Polymer Engineering Science* 50 (2010) 2382-2391.
- [102] ANTON, J. J. **Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila).** Monografia (Bacharel em Química) Curso de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- [103] ZATTERA, A. J.; BIANCHI, O.; ZENI, M.; FERREIRA, C. A. **Caracterização de resíduos de copolímeros de etileno-acetato de vinila – EVA.** *Polímeros* 15 (2005).
- [104] CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros.** São Paulo: ArtLiber Editora, 2003.
- [105] CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; MARINI, J.; RUVOLO-FILHO, A. **Preparação e Caracterização de Biocompósitos Baseados em Fibra de Curauá, Biopolietileno de Alta Densidade (BPEAD) e Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBHL).** *Polímeros* 23 (2013) 65-73.
- [106] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook.** EUA, Wiley, 1998.
- [107] PECHHOLD, W.; EISELE, U.; KNAUSS, G. **Viscoelastic behavior of linear polyethylene and of paraffin mixtures.** *Colloid & Polymer Science* 196 (1964) 27-35.
- [108] MOORE, R. S.; MATSUOKA, S. **Morphological and rheological studies of polyethylene by light scattering.** *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia* 5 (1964) 163-177.
- [109] KLINE, D. E.; SAUER, J. A.; WOODWARD, A. E. **Effect of branching on dynamic mechanical properties of polyethylene.** *Journal of Polymer Science* 22 (1956) 455-462.

- [110] POPLI, R.; GLOTIN, M.; MANDELKERN, L.; BENSON, R. S. **Dynamic mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes.** Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 22 (1984) 407-448.
- [111] WADA, Y.; TSUGE, K.; ARISAWA, K.; SHISA, K.; HOTTA, Y.; HAYAKAWA, R.; NISHI, T. J. **Relaxations in crystalline, paracrystalline, and glassy phases in polymers.** Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia 15 (1966) 101-108.
- [112] SINNOT, K. M. **Mechanical relaxations in single crystals of polyethylene.** Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia 14 (1966) 141-172.
- [113] HOFFMAN, J. D.; WILLIAMS, G.; PASSAGLIA, E. **Analysis of the α , β and γ relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties.** Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia 14 (1966) 173-235.
- [114] WOLLBOURN, A. H. **The glass transition in polymers with the $(\text{CH}_2)_n$ group.** Transactions of the Faraday Society 54 (1958) 717-729.
- [115] BOYER, R. F. **The relation of transition temperatures to chemical structure in high polymers.** Rubber Chemistry & Technology 36 (1963) 1303-1421.
- [116] SOARES, B. G.; DE OLIVEIRA, P. J. **Efeito da compatibilização da mistura NBR/EVA sobre sua morfologia de fase co-contínua.** Polímeros 13 (2003).
- [117] PEDRINI NETO, C. **Estudo comparativo das propriedades do poliestireno cristal e de seus nanocompósitos.** Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 2014.
- [118] KALGAONKAR, R. A.; JOG, J. P. **Effects of modifier concentration on structure and viscoelastic properties of copolyester/clay nanocomposites.** Journal of Macromolecular Science Part B: Physics B43 (2004) 421-436.

[119] FU, Y.; ZARTMAN, G. D.; YOONESSI, M.; DRUMMY, L. F.; HEINZ, H. **Bending of layered silicates on the nanometer scale: mechanism, stored energy and curvature limits.** The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 22292-22300.

[120] DRUMMY, L. F.; KOERNER, H.; FARMER, K.; TAN A.; FARNER, B. L.; VAIA, R. A. **High-Resolution Electron Microscopy of Montmorillonite and Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites.** The Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 17868-17878.

Apêndice A - Referente ao item 4.12 do capítulo 4 (Etapa 3B - Análise termogravimétrica dos filmes dos nanocompósitos)

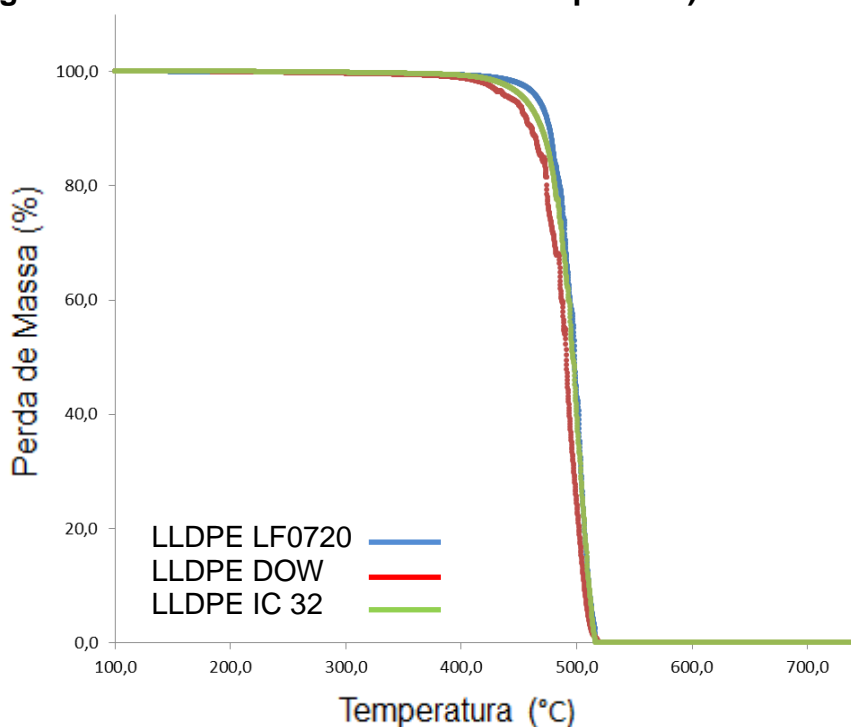


Figura A.1 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B: matrizes de LLDPE utilizadas.

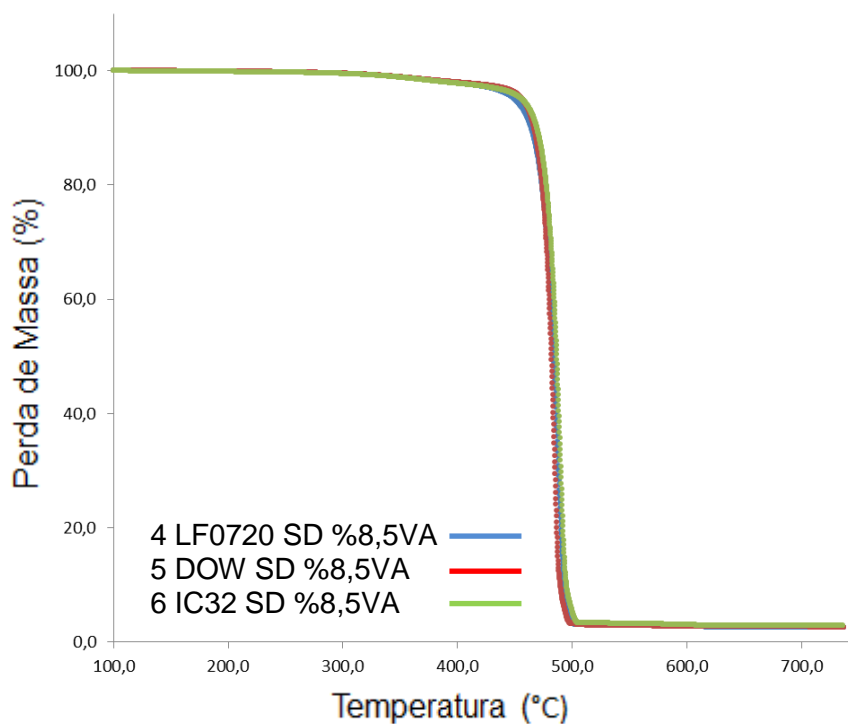


Figura A.2 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

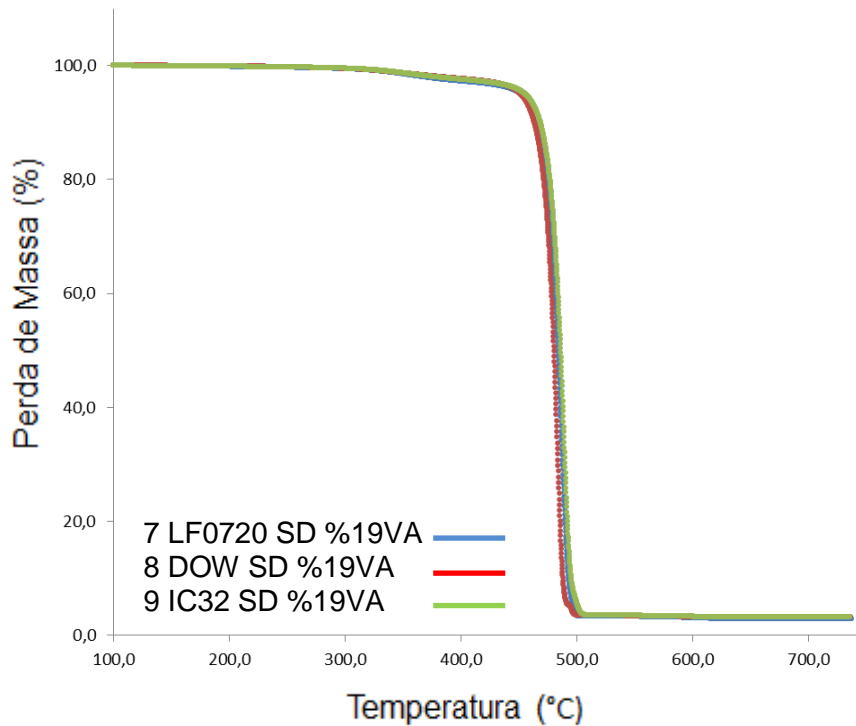


Figura A.3 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

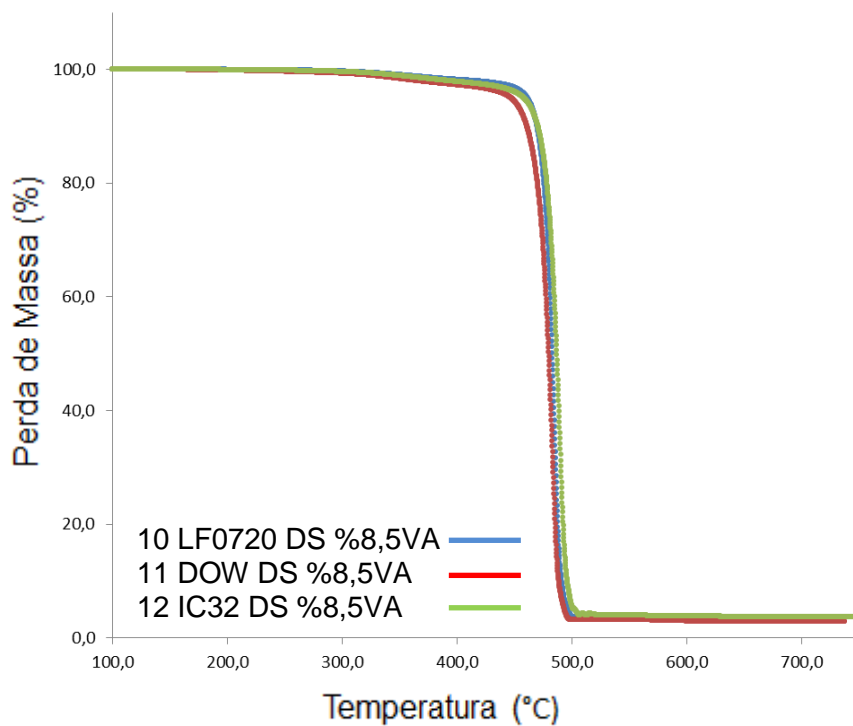


Figura A.4 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

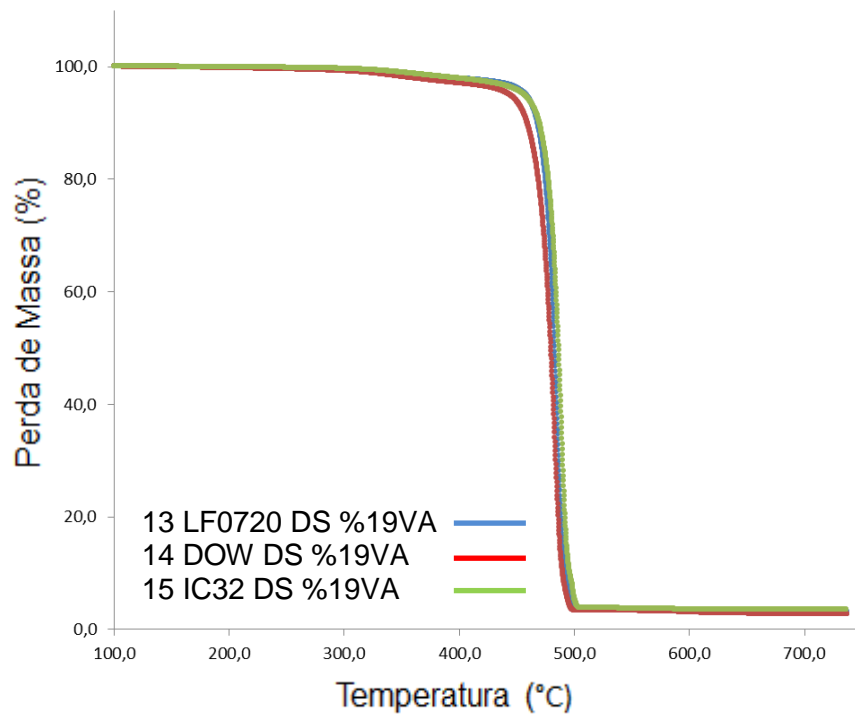


Figura A.5 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

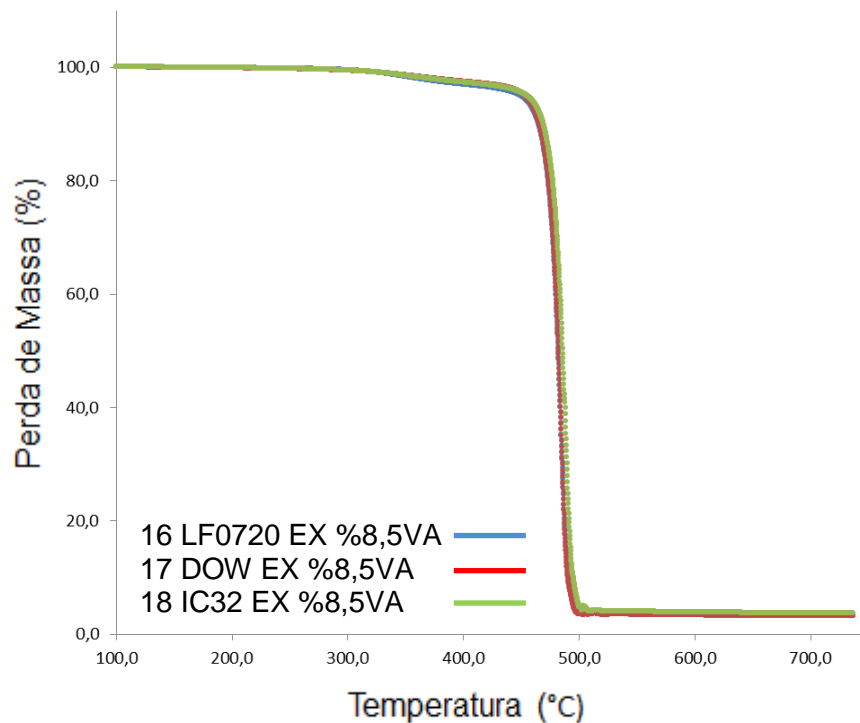


Figura A.6 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

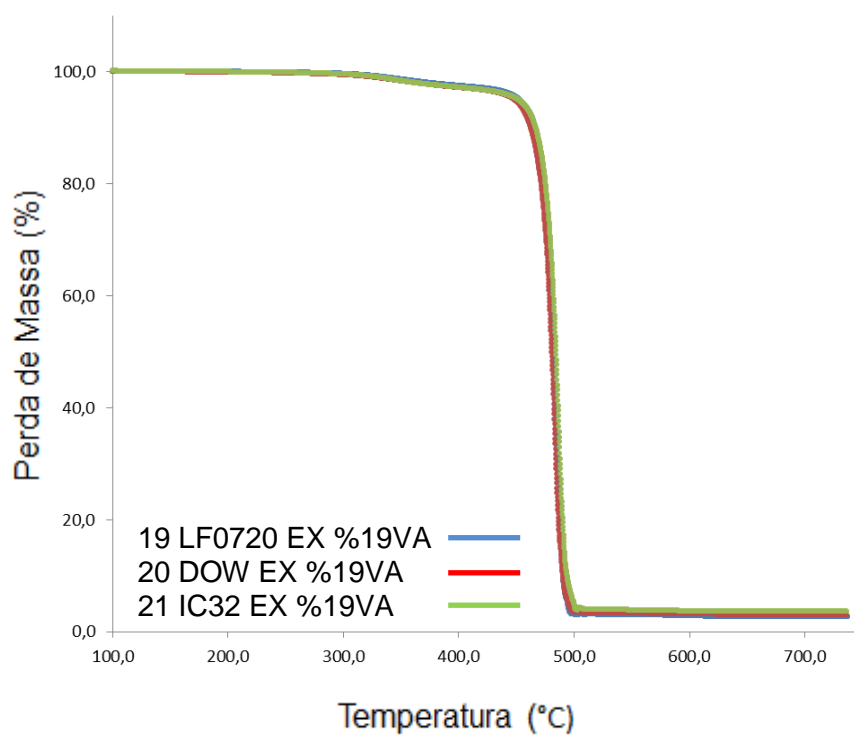


Figura A.7 Curvas de TGA dos filmes obtidos após a Etapa 3B. Identificação: Número da amostra, matriz LLDPE, processo, teor de acetato de vinila no EVA.

Apêndice B - Referente ao item 4.13 do capítulo 4 (Etapa 3B - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos)

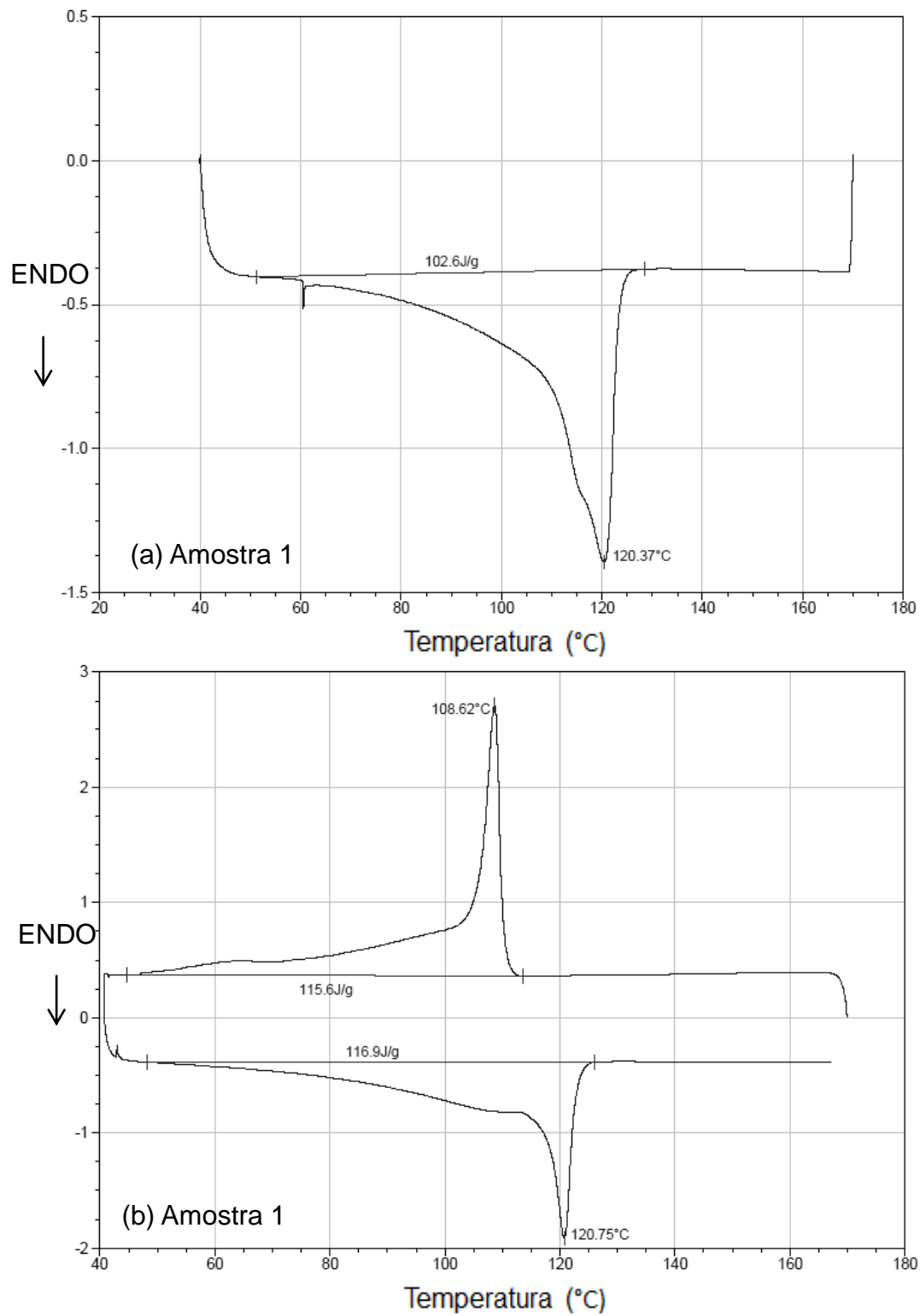


Figura B.1 Termogramas de DSC do LLDPE LF0720 (MFI 0,7): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

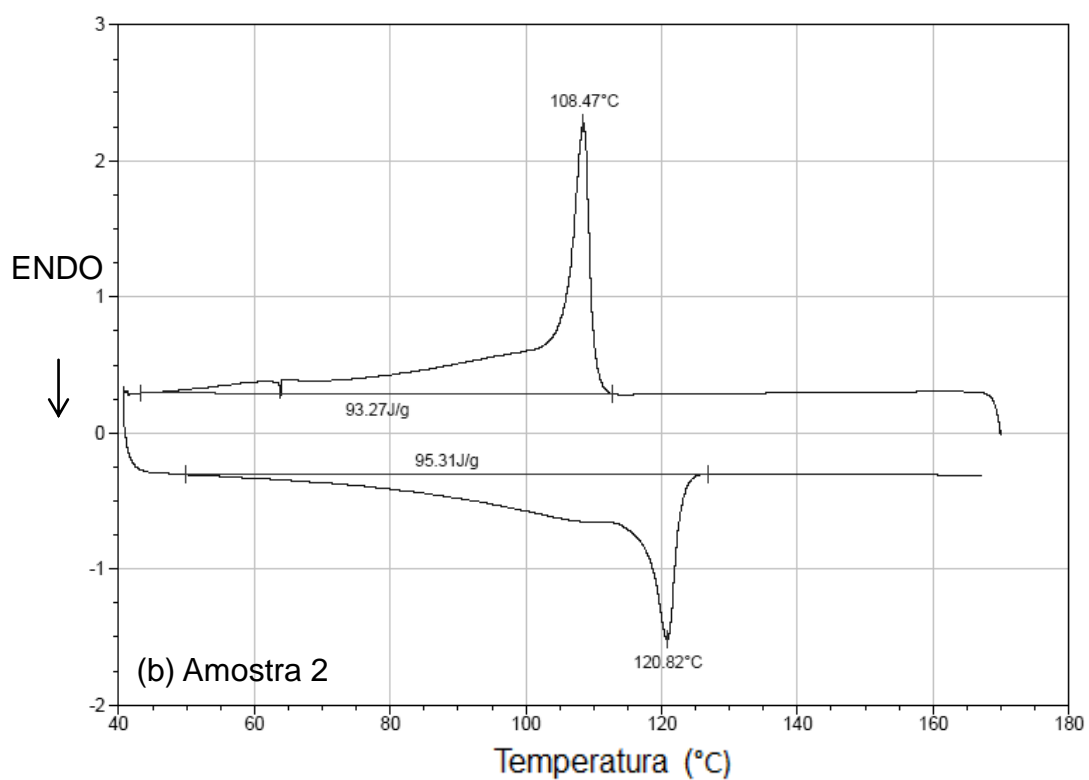
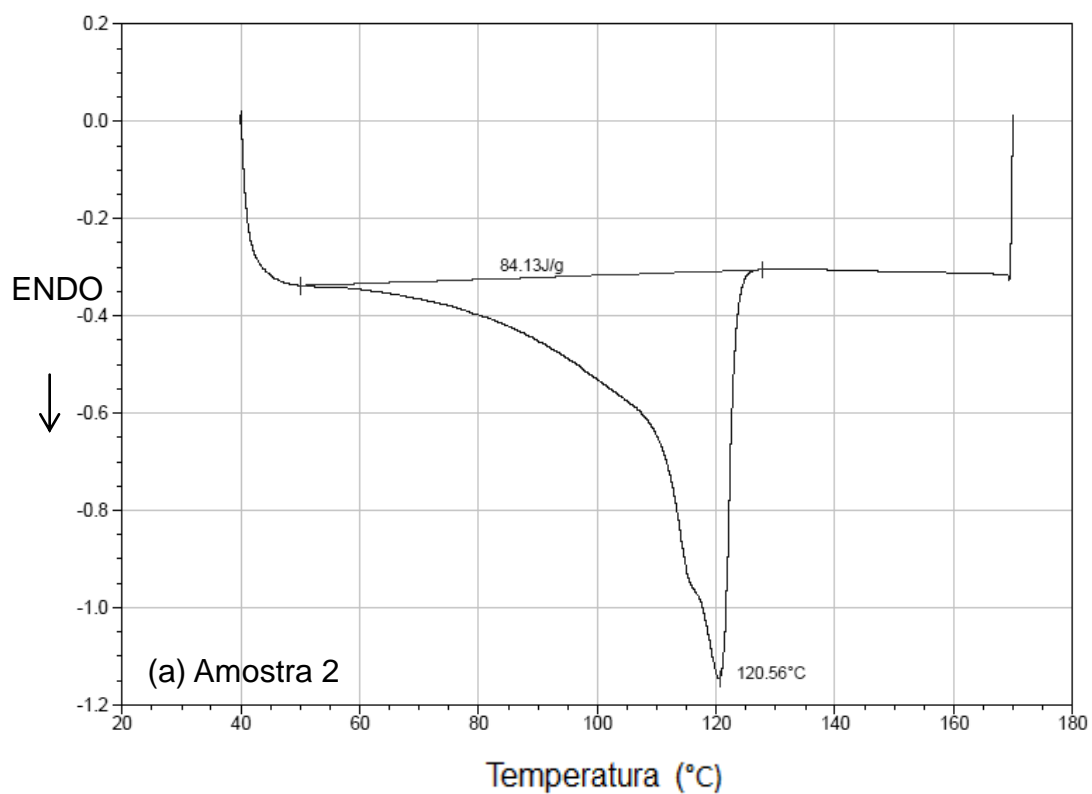


Figura B.2 Termogramas de DSC do LLDPE DOW (MFI 1,5): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

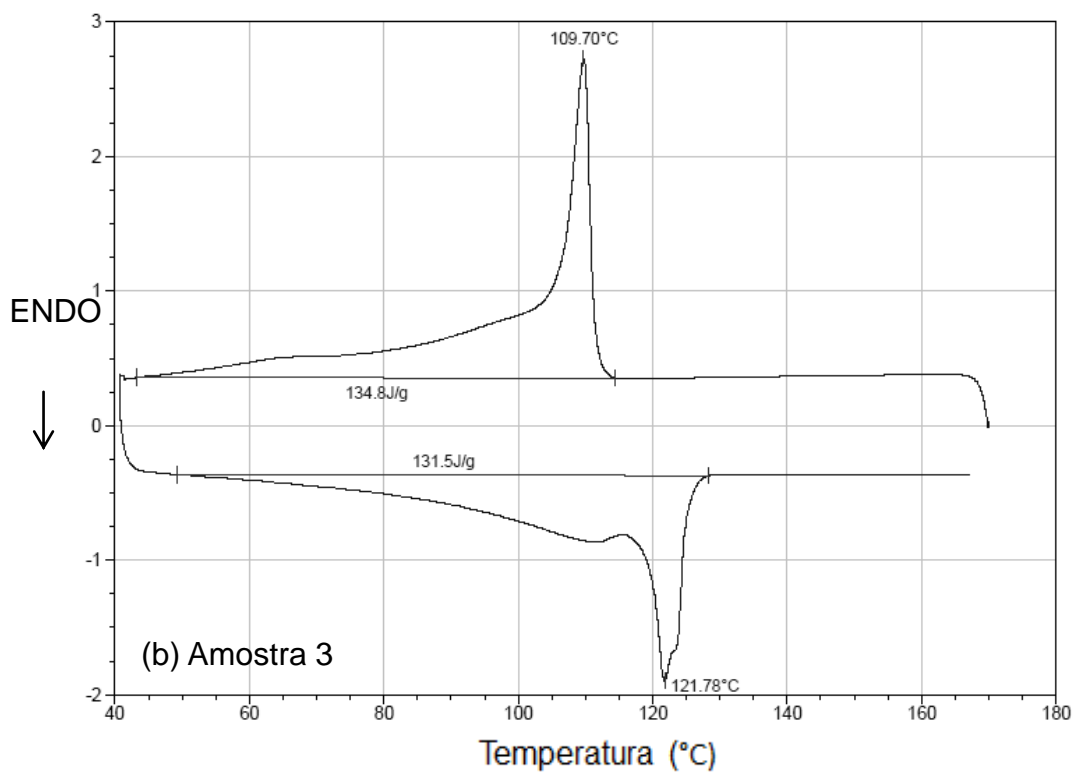
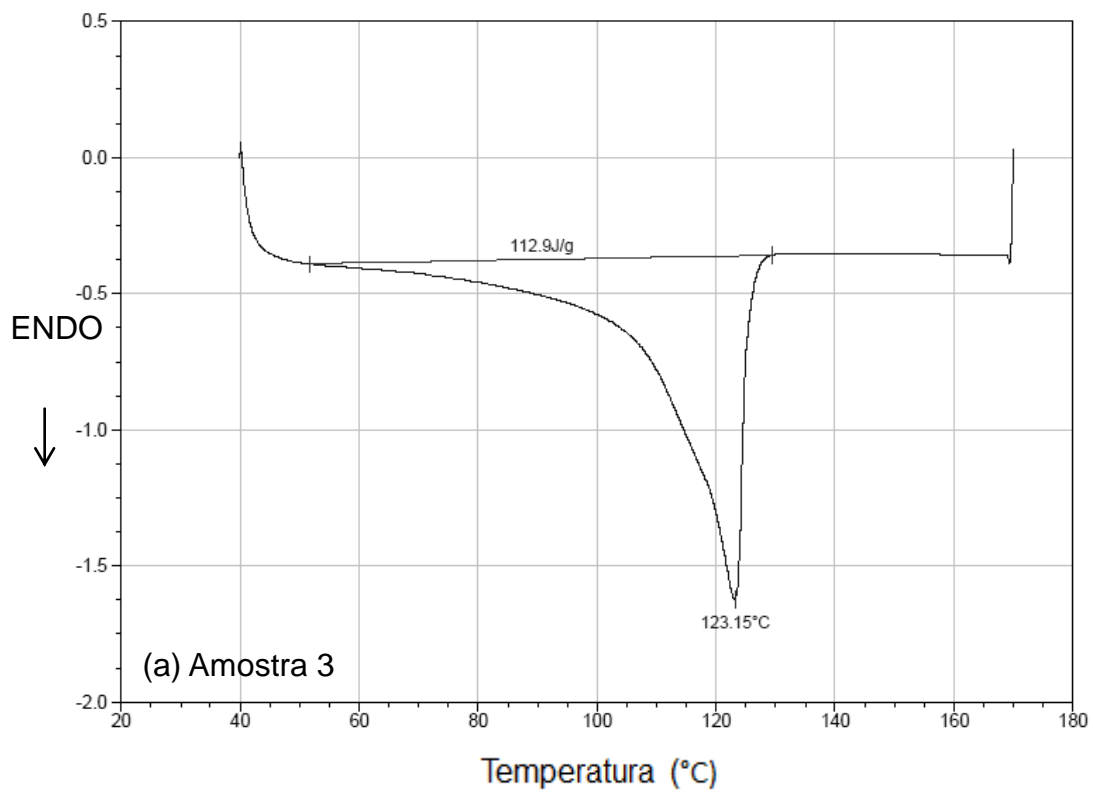


Figura B.3 Termogramas de DSC do LLDPE IC 32 (MFI 29): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

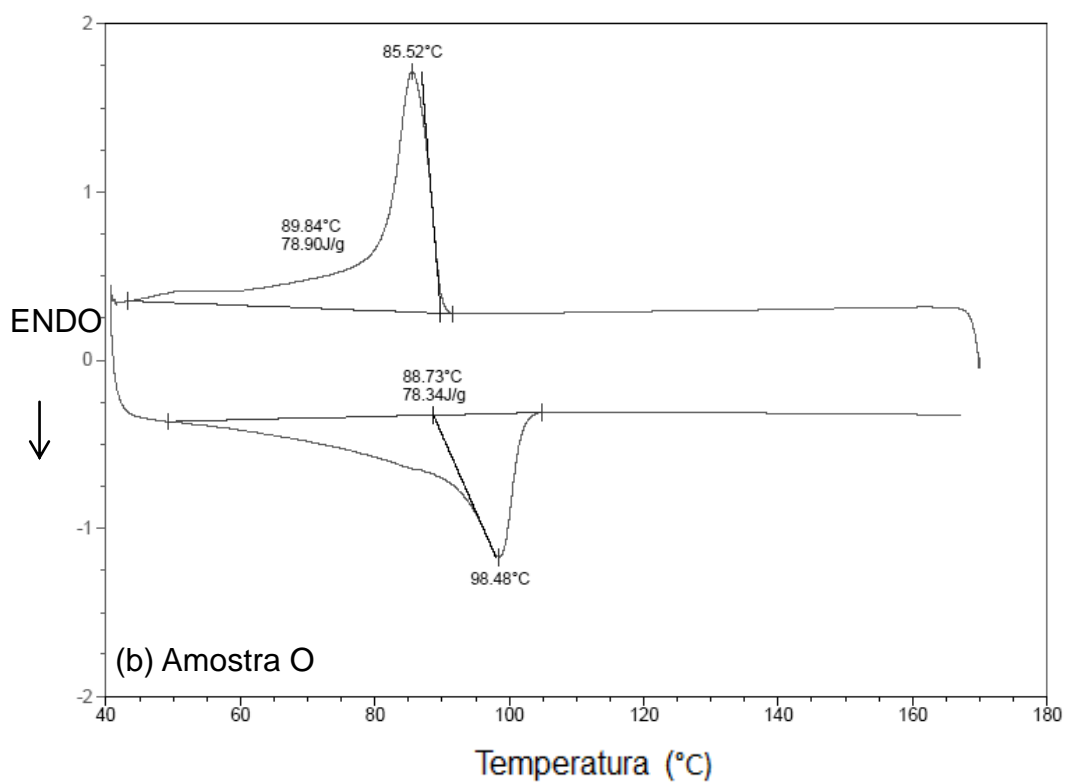
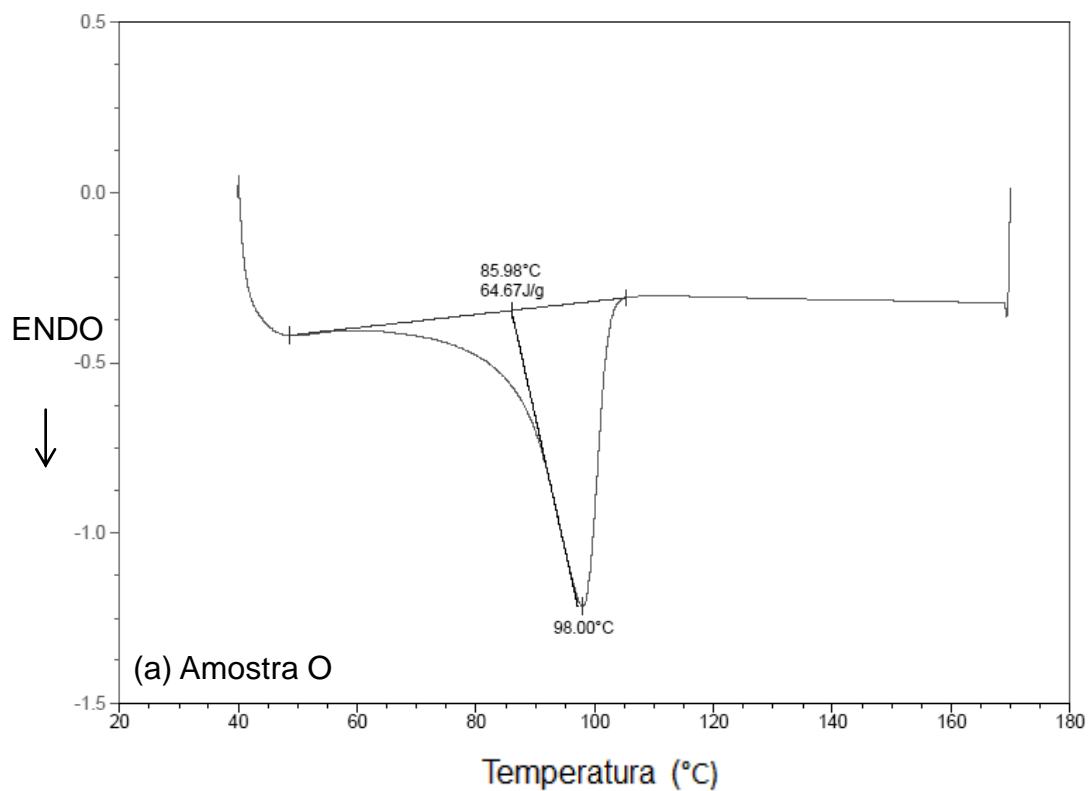


Figura B.4 Termogramas de DSC do EVA TN 2020 (8,5%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

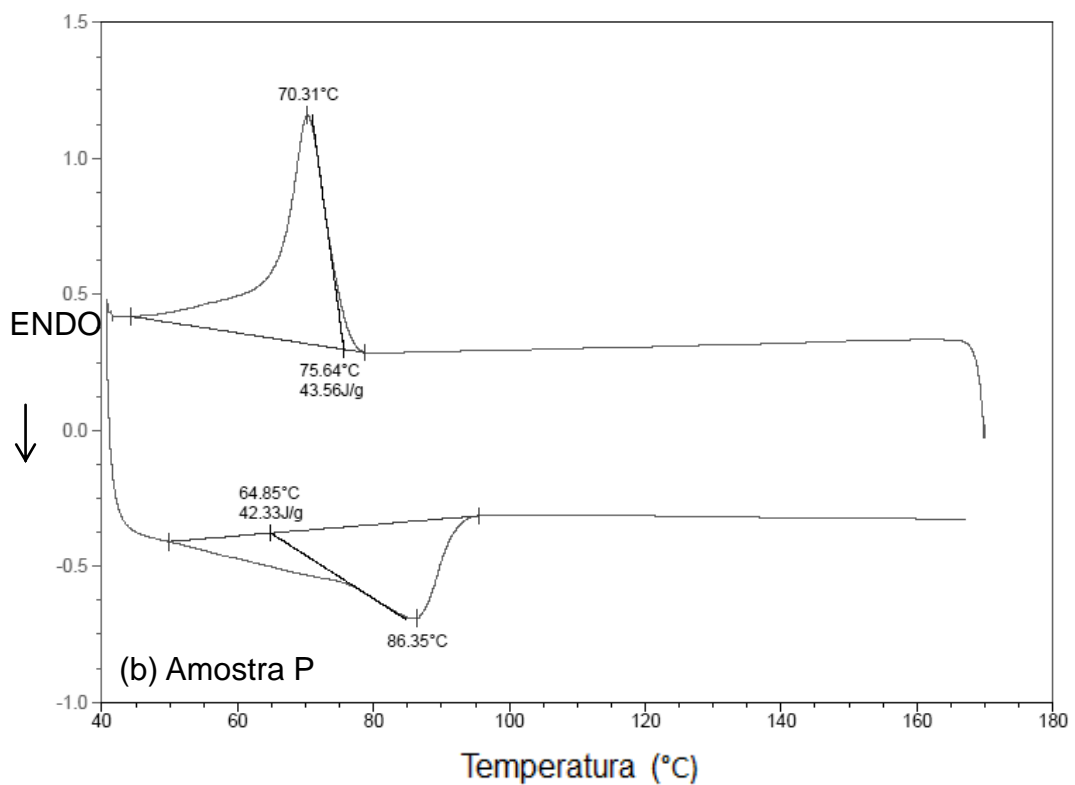
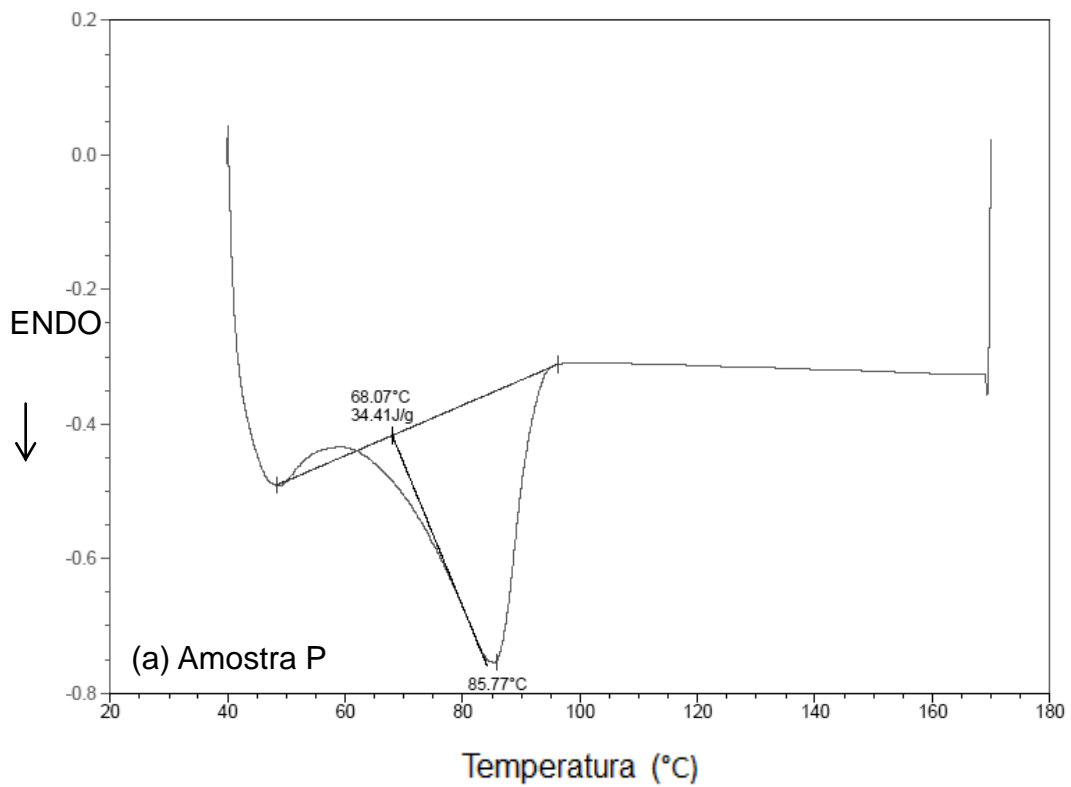


Figura B.5 Termogramas de DSC do EVA PN 2021 (19%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

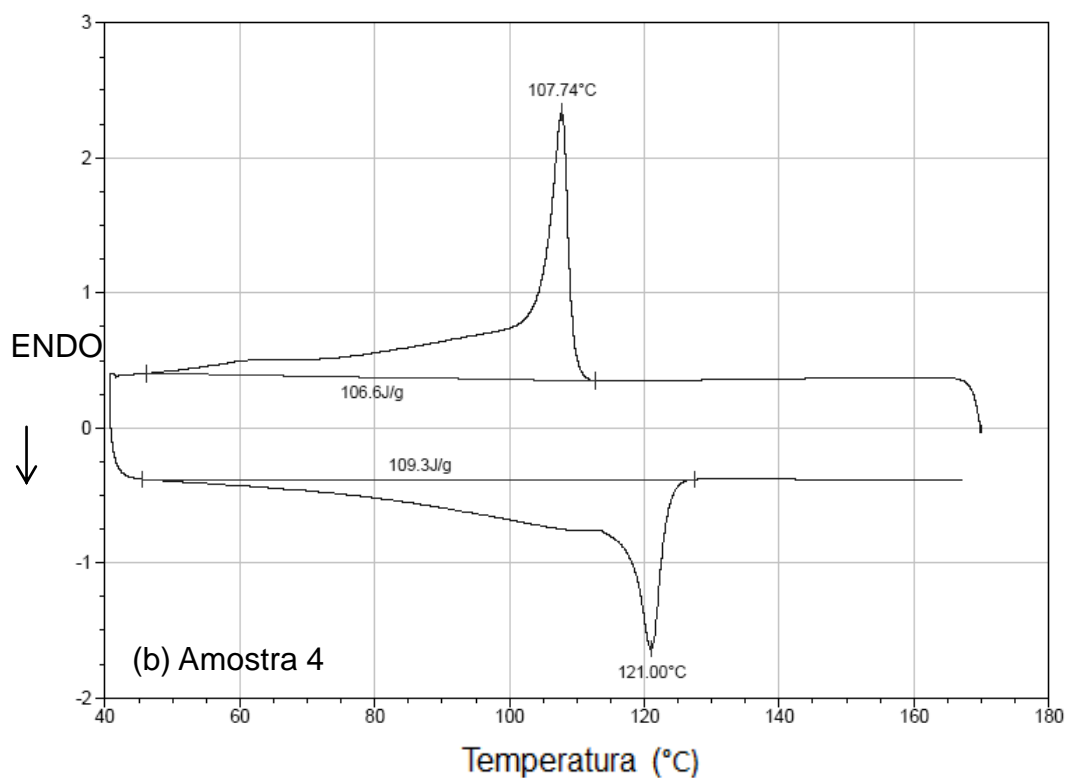
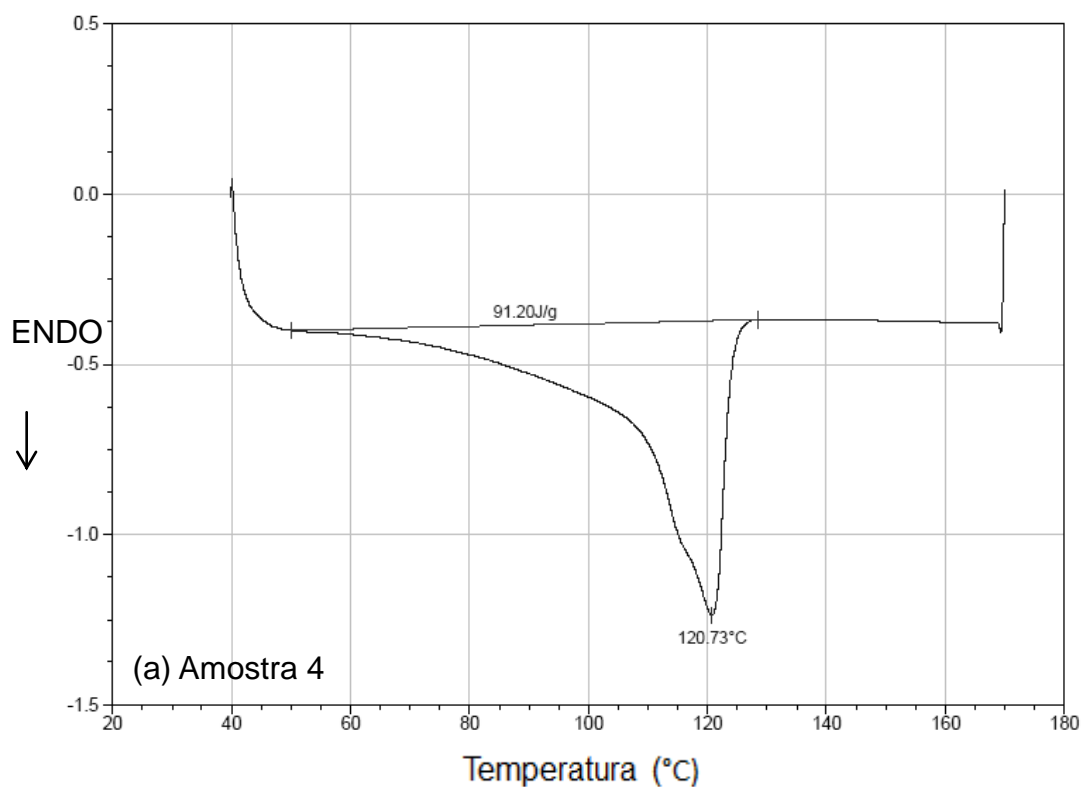


Figura B.6 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

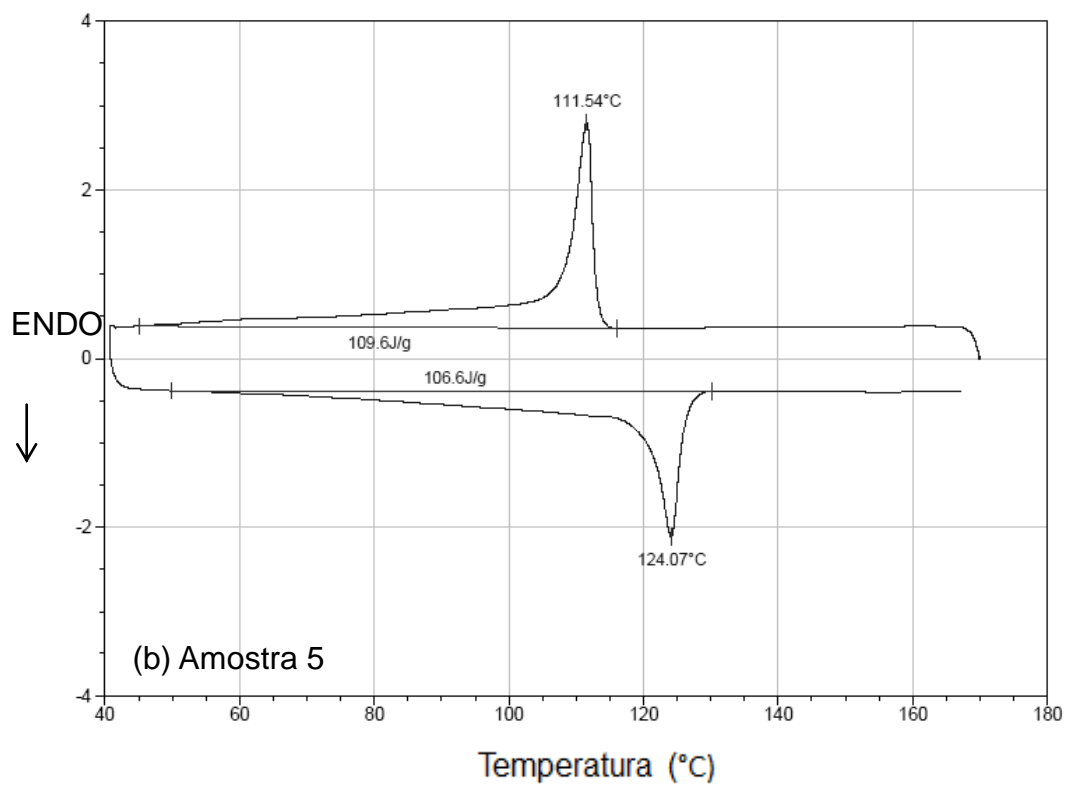
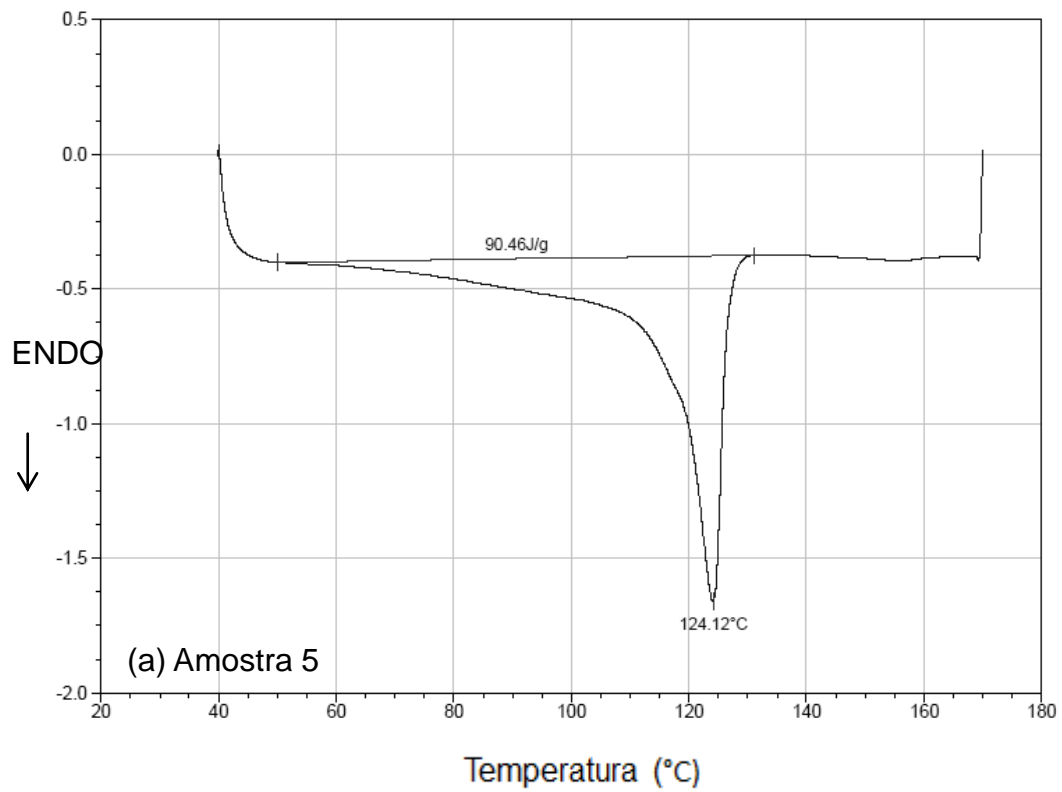


Figura B.7 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

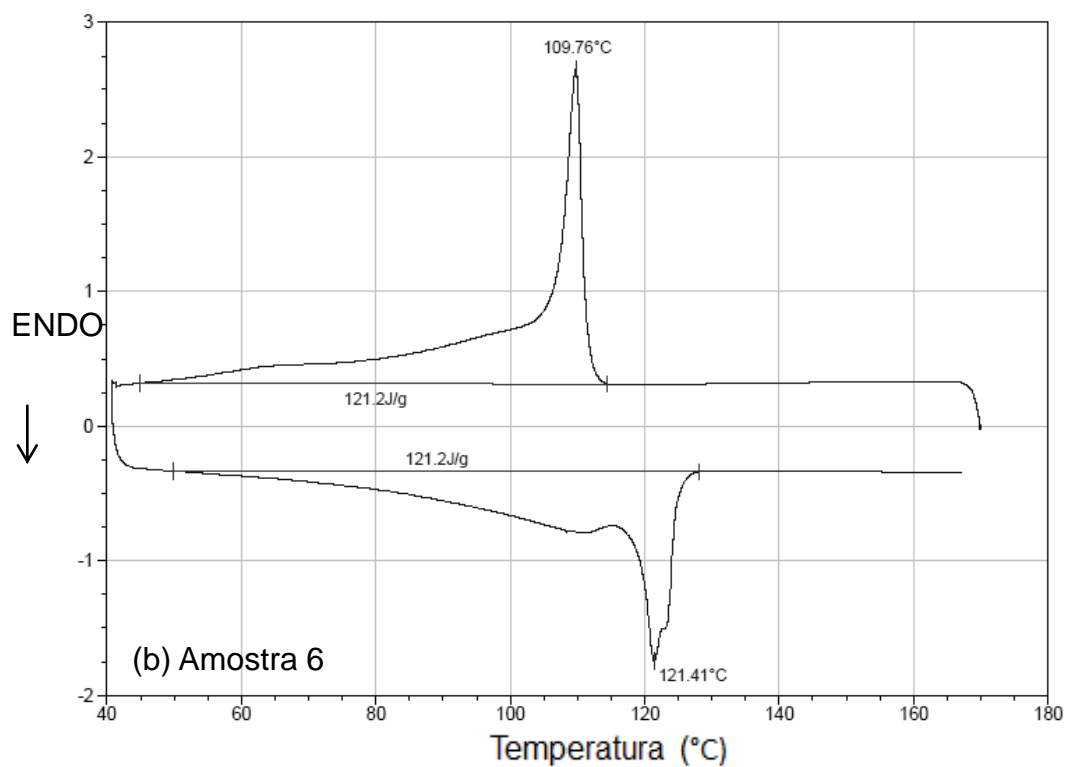
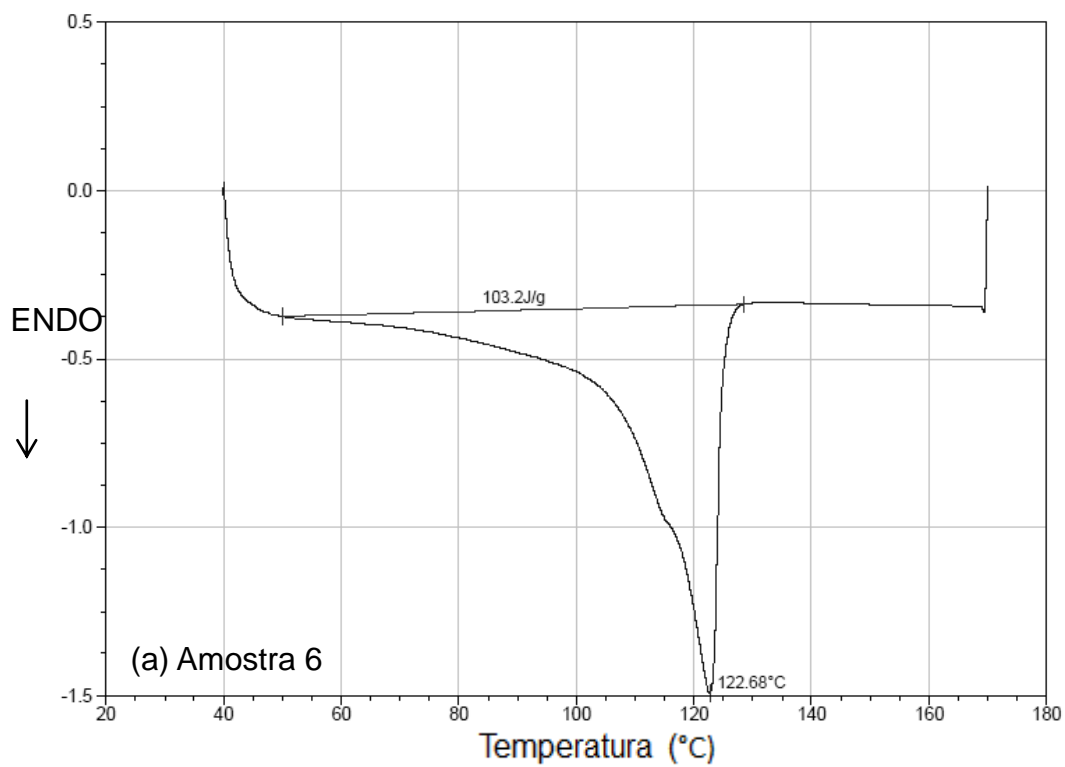


Figura B.8 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

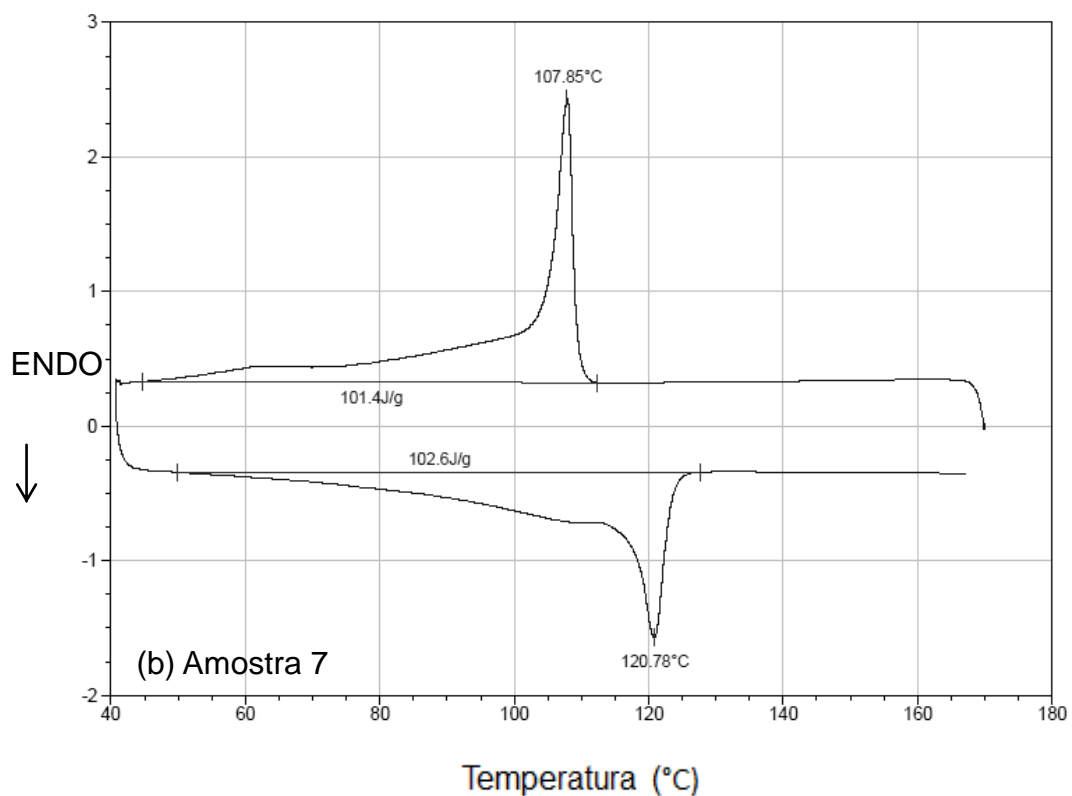
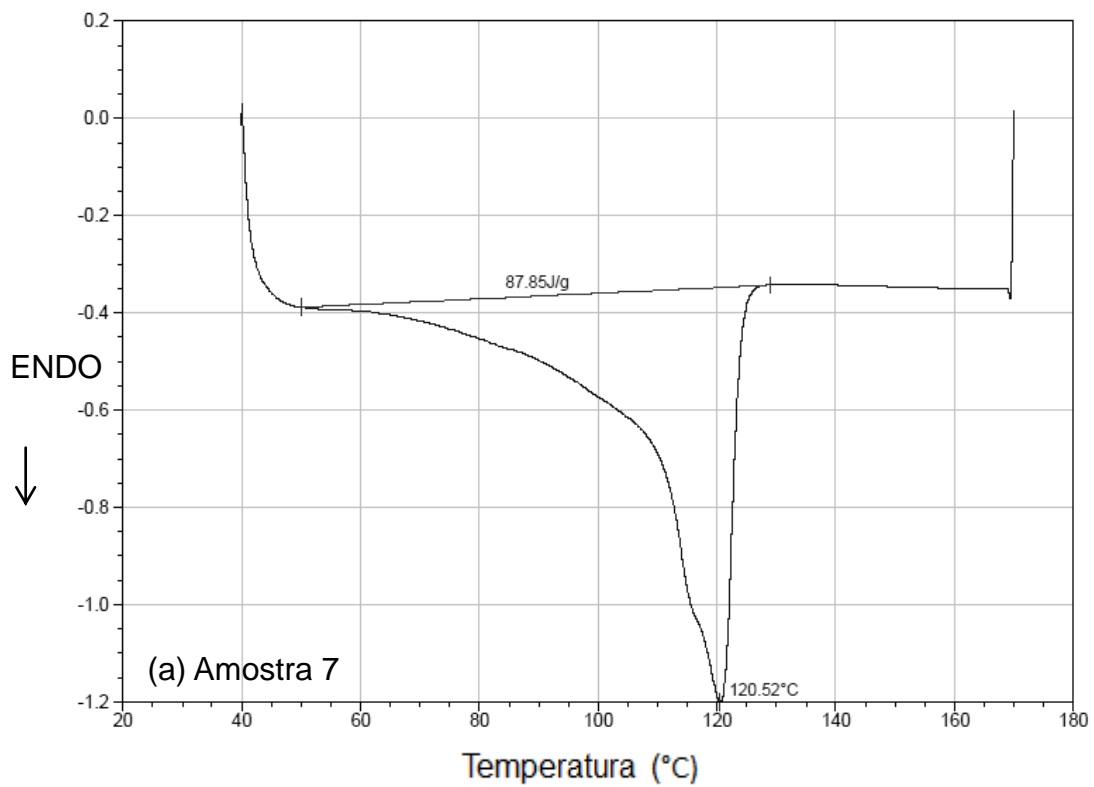


Figura B.9 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

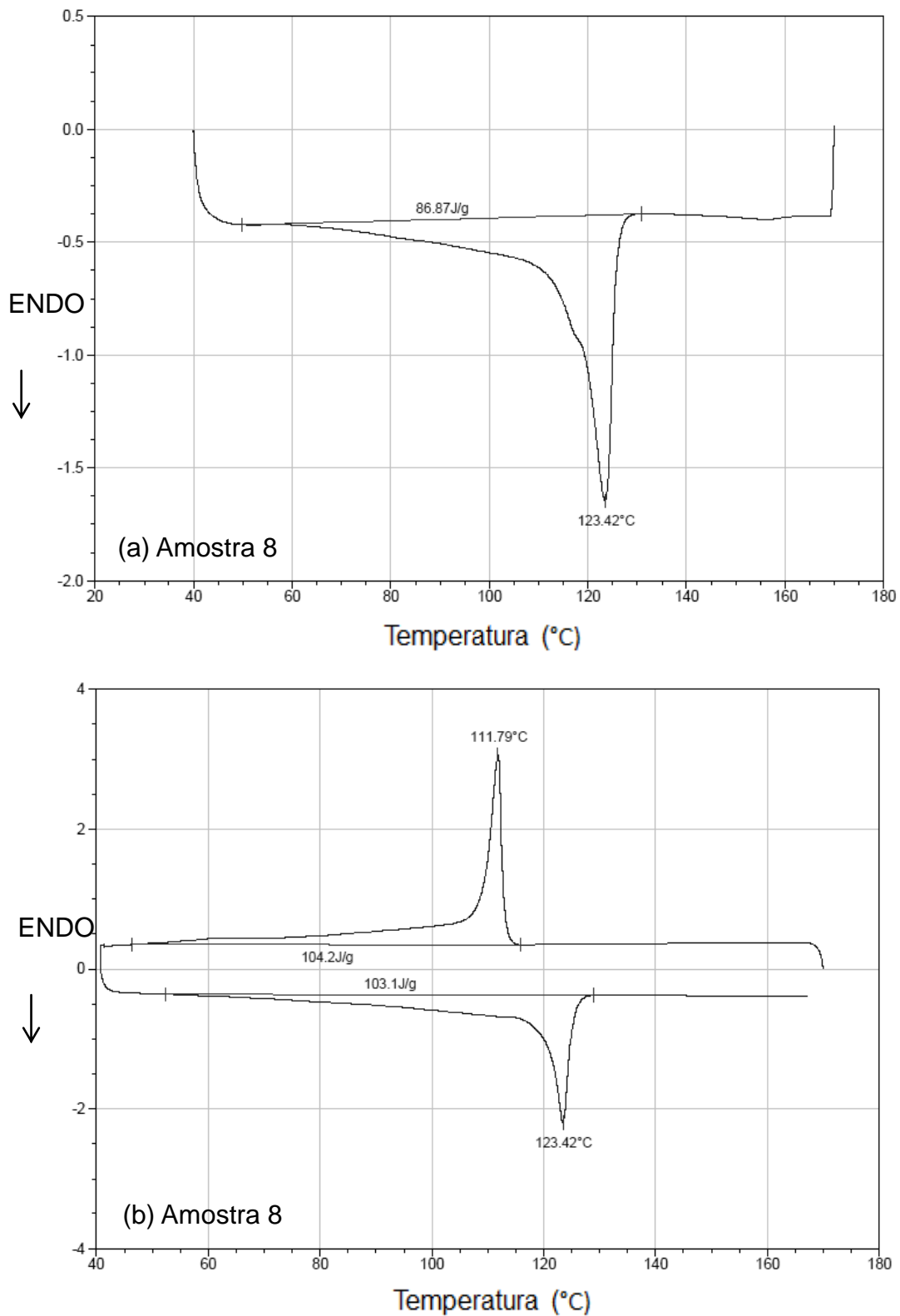


Figura B.10 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

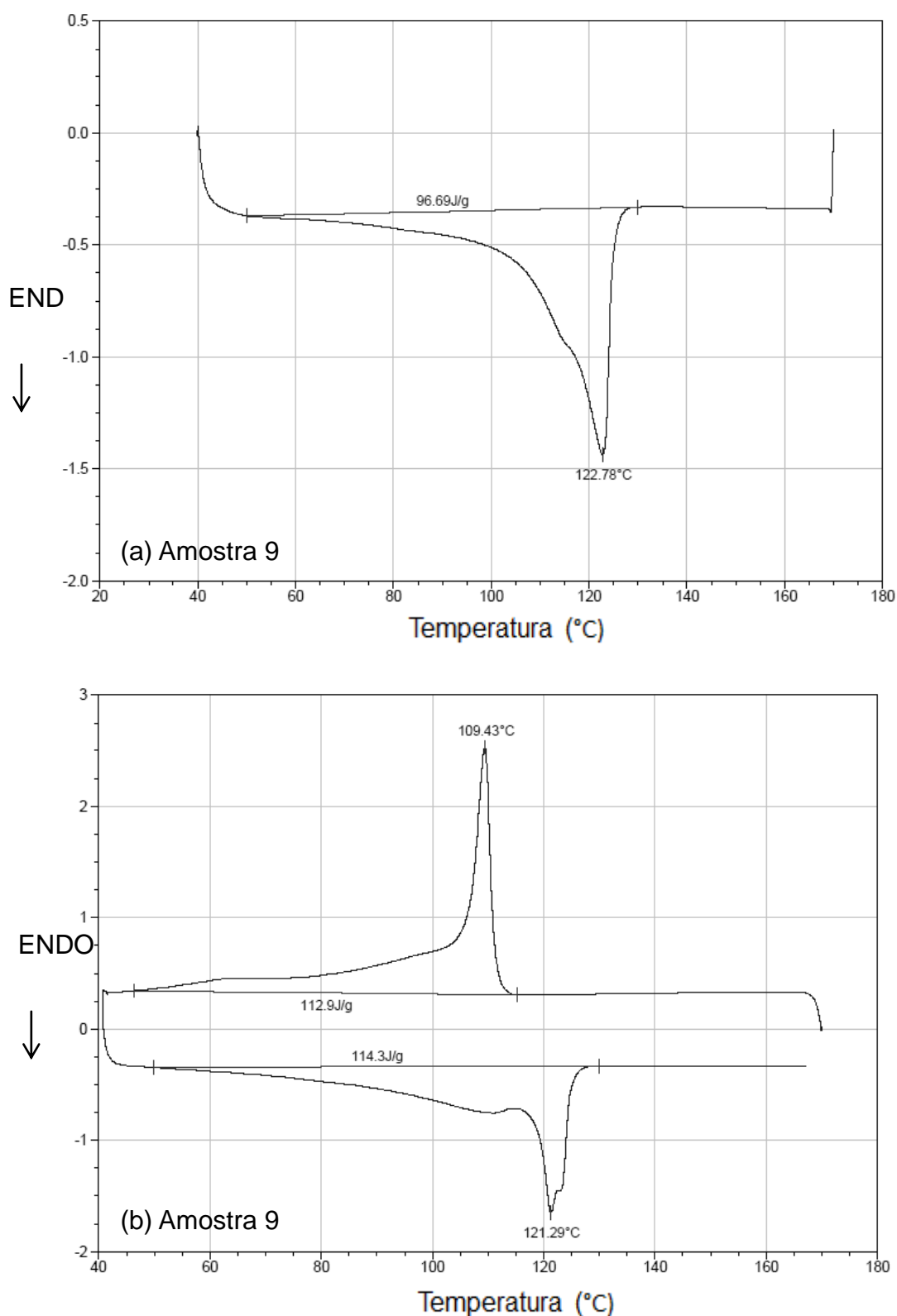


Figura B.11 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

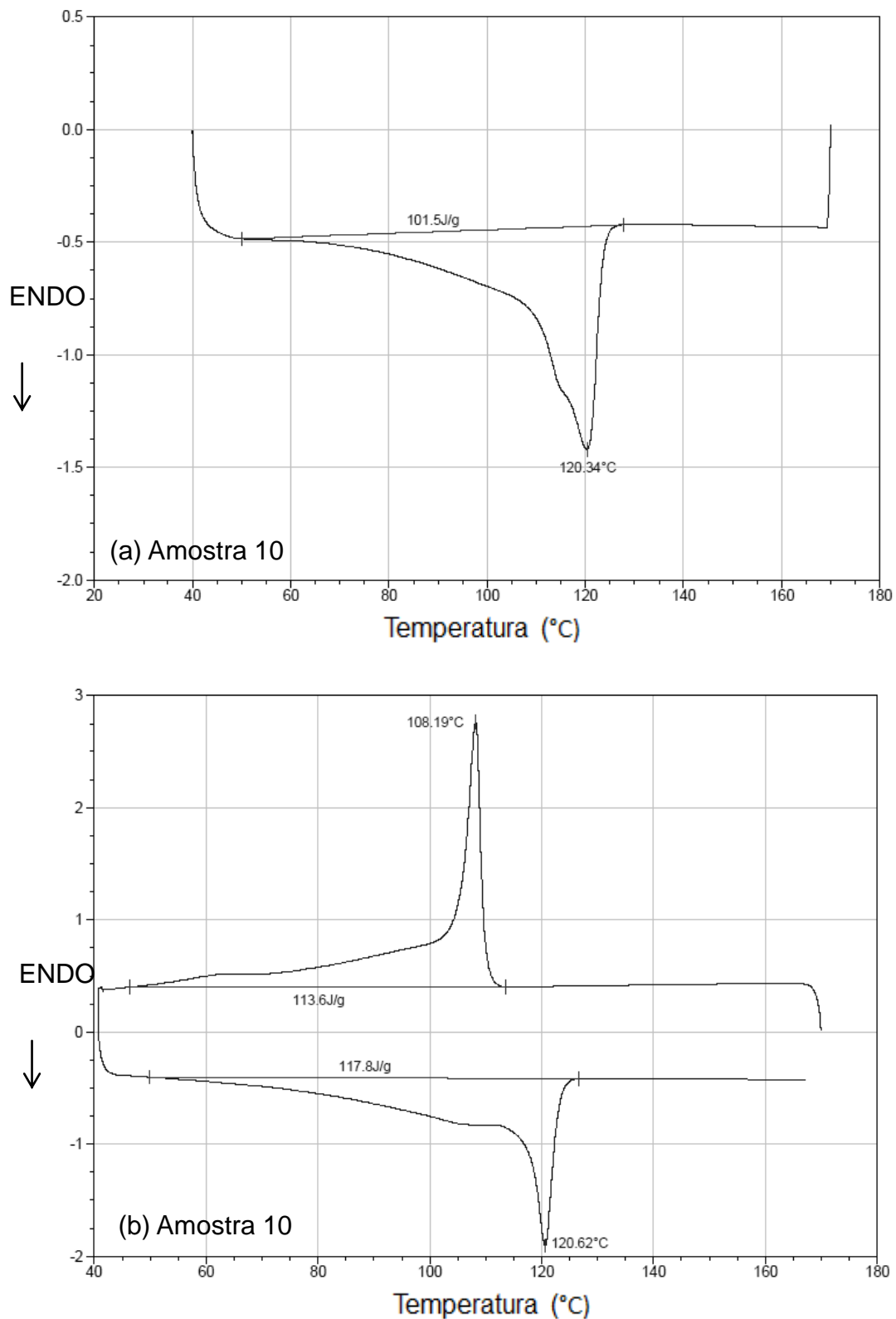


Figura B.12 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

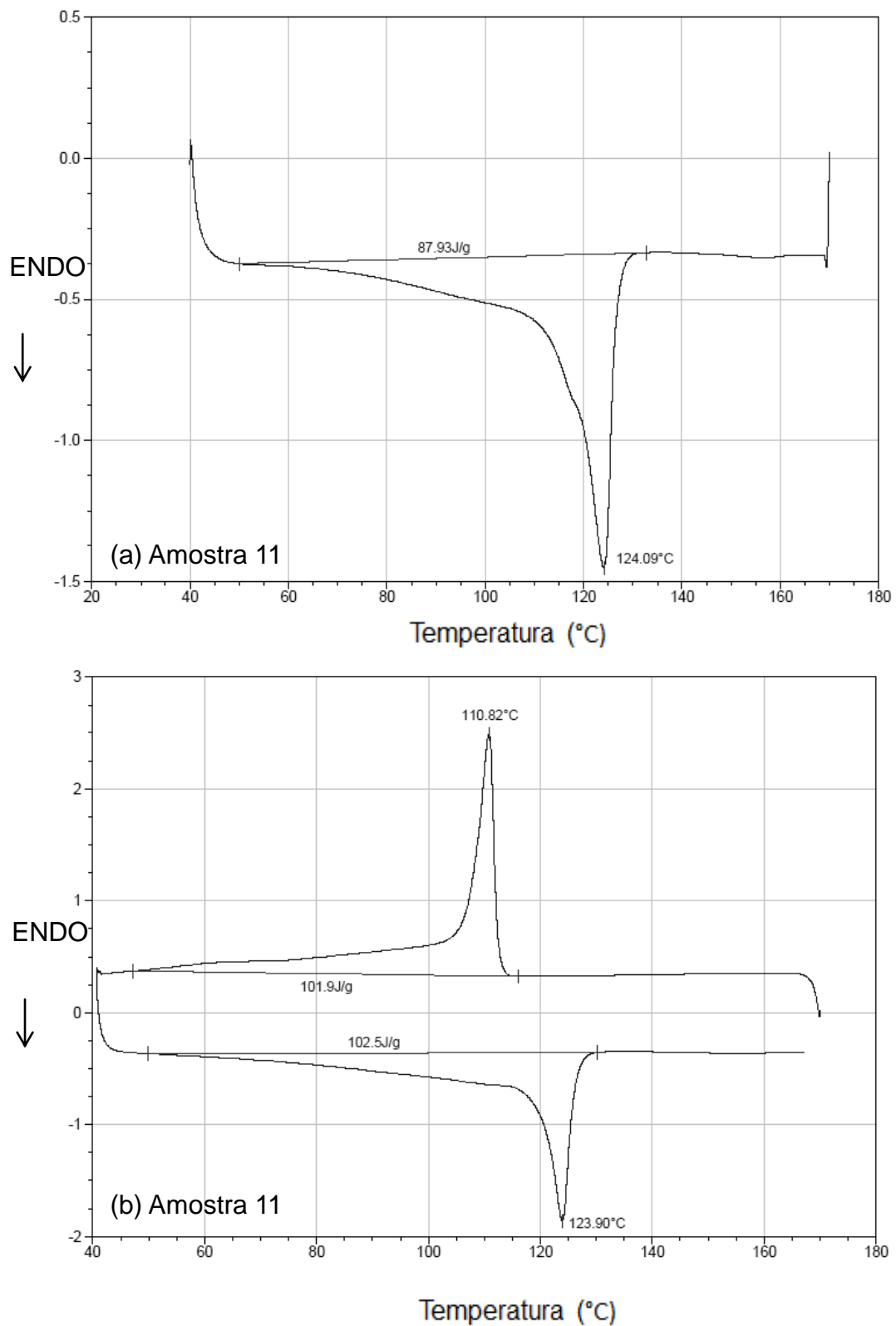


Figura B.13 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

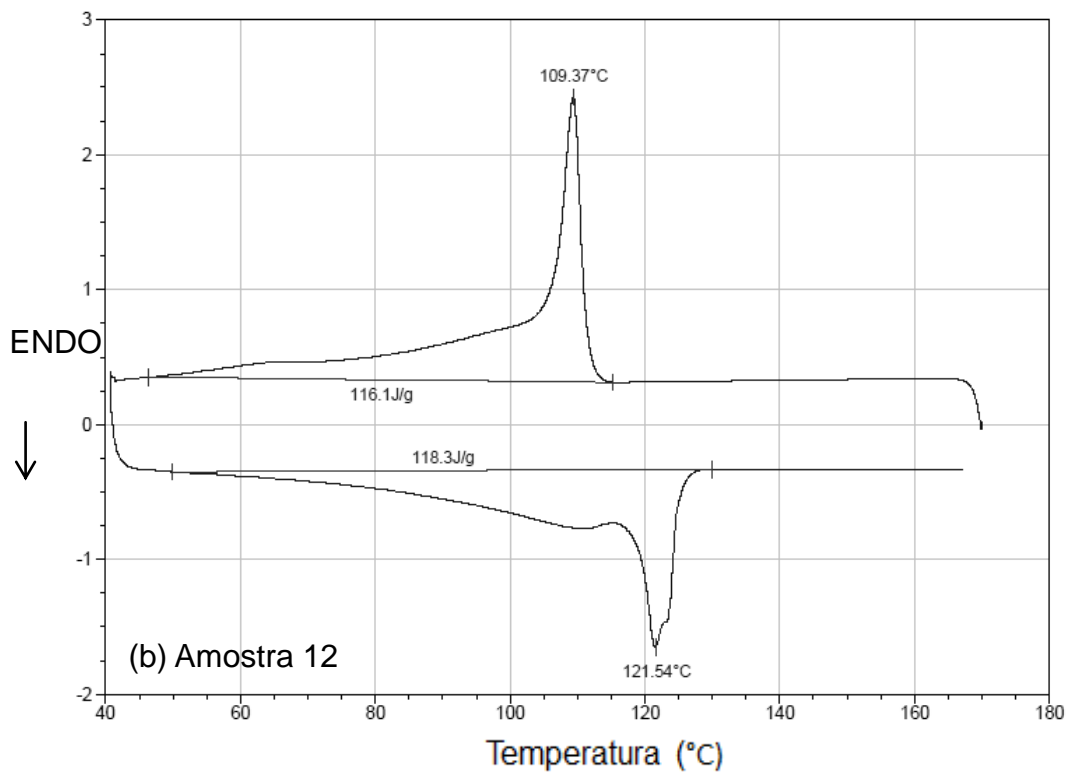
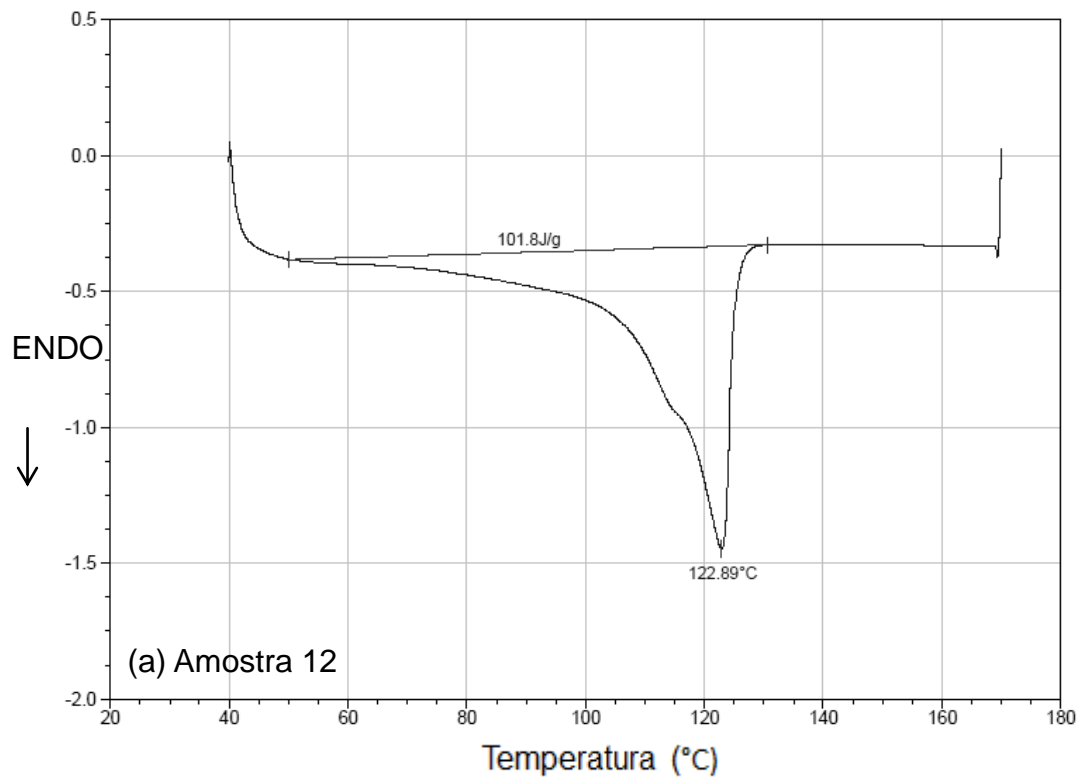


Figura B.14 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

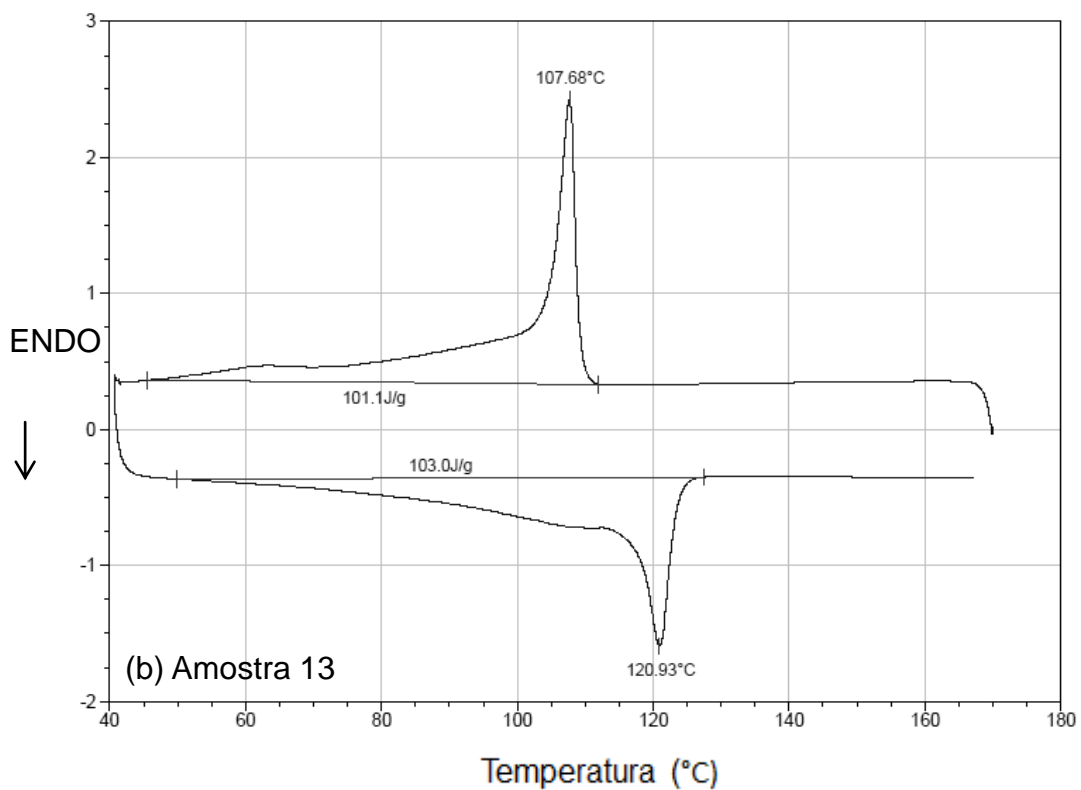
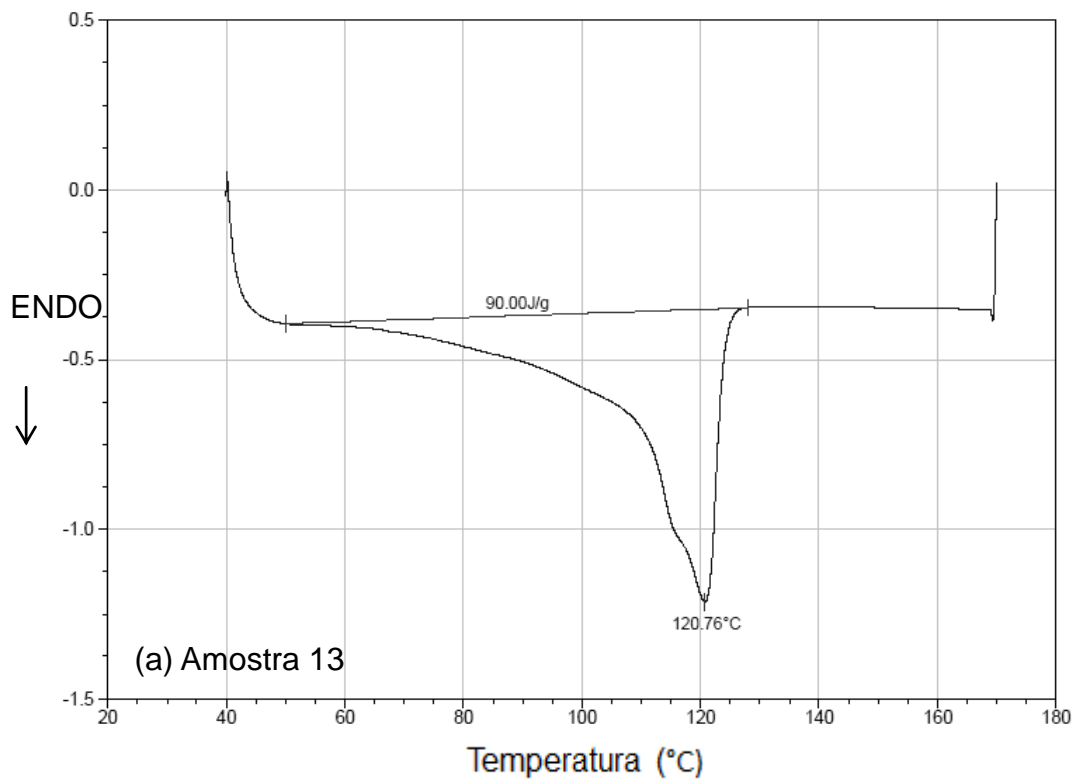


Figura B.15 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draïes (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

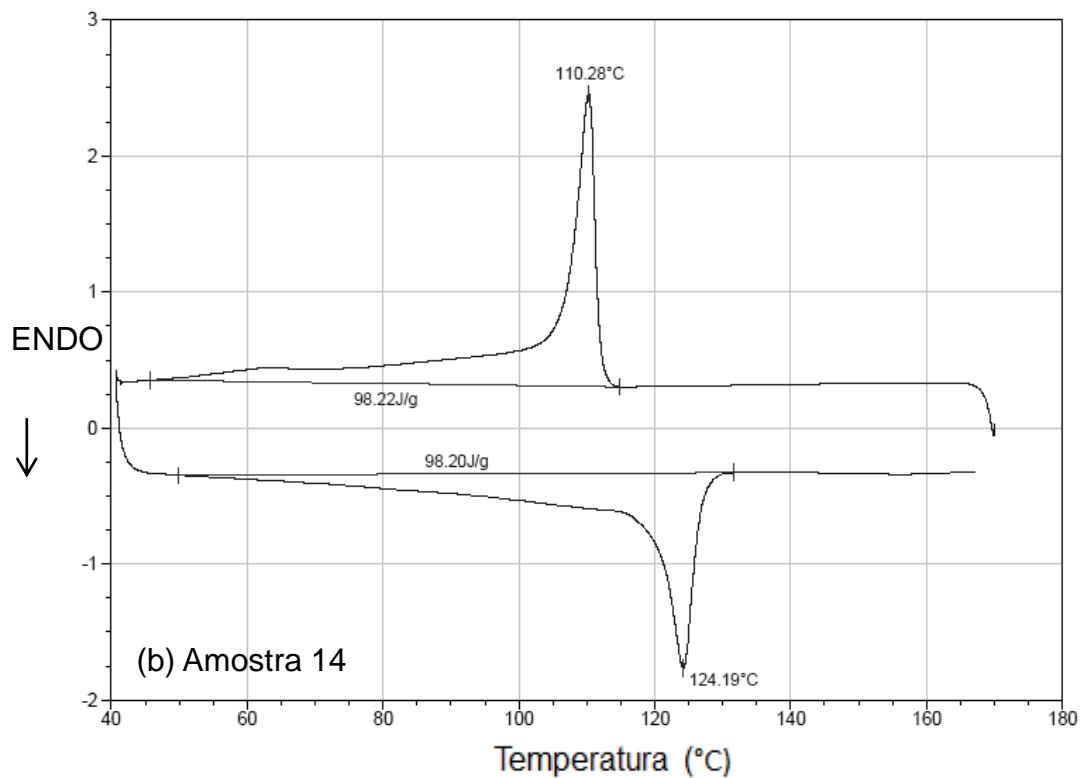
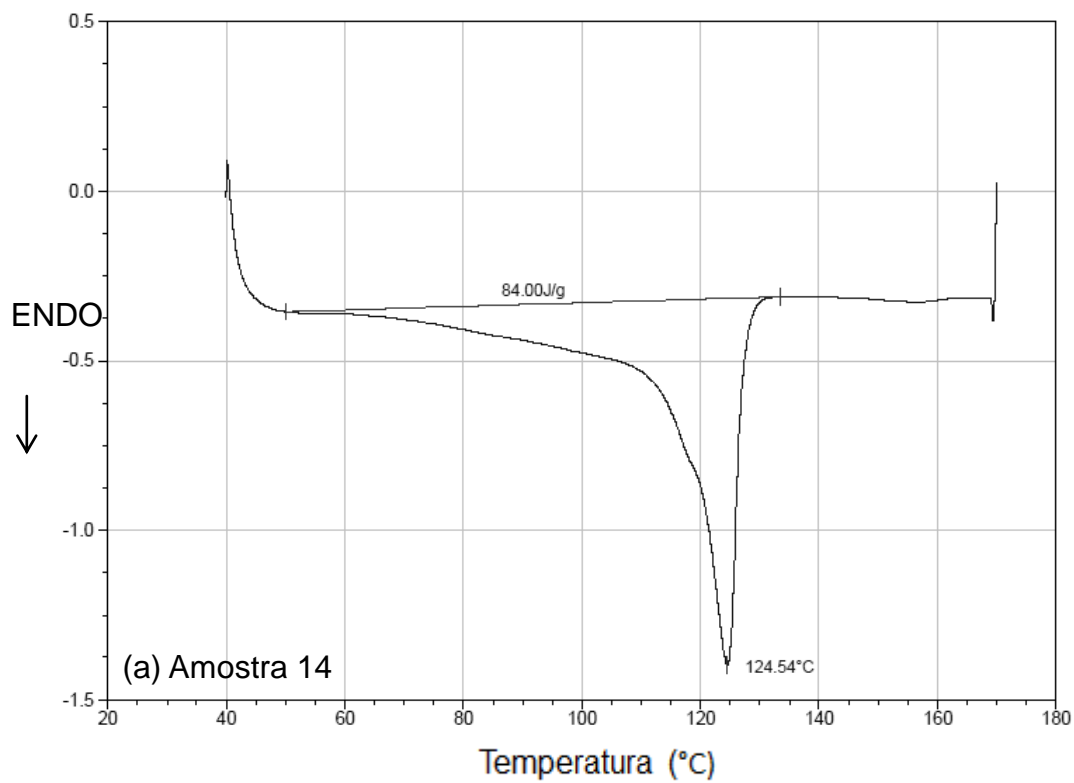


Figura B.16 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

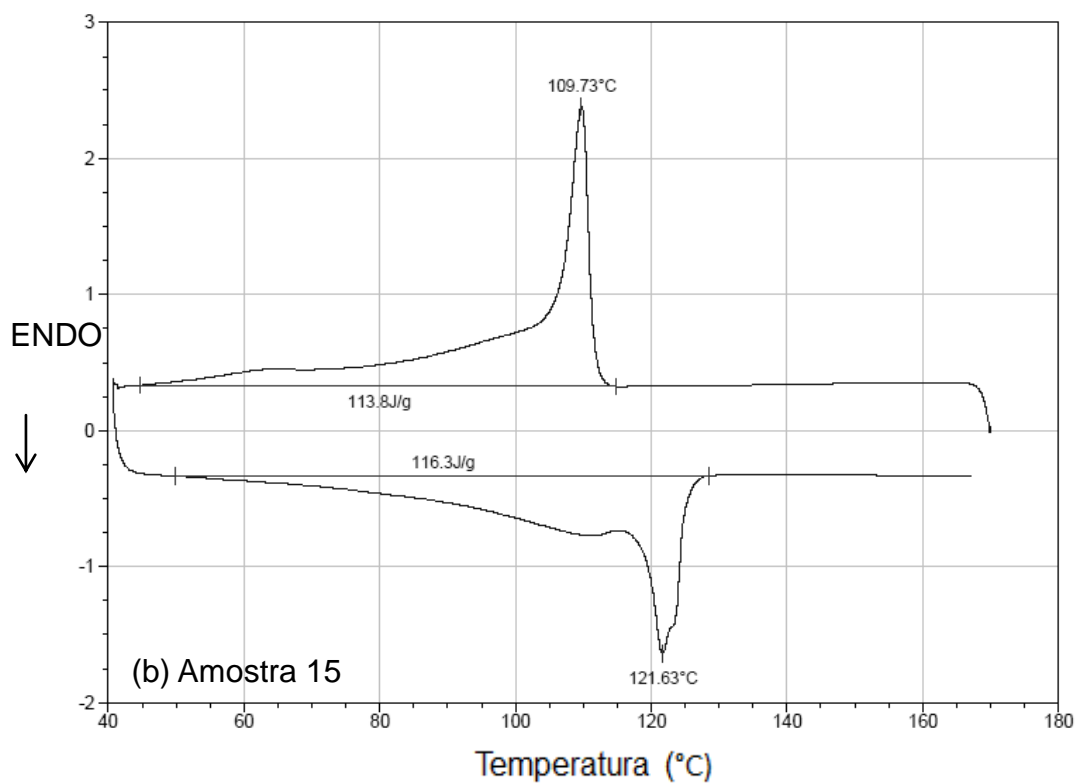
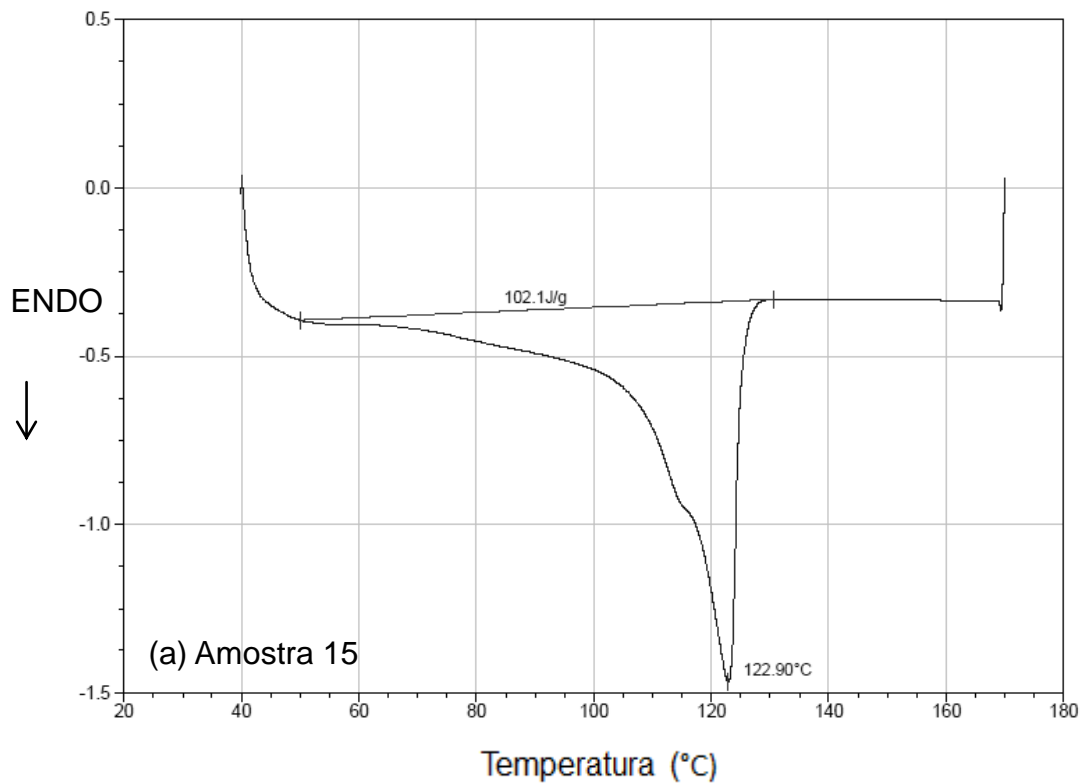


Figura B.17 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draïes (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

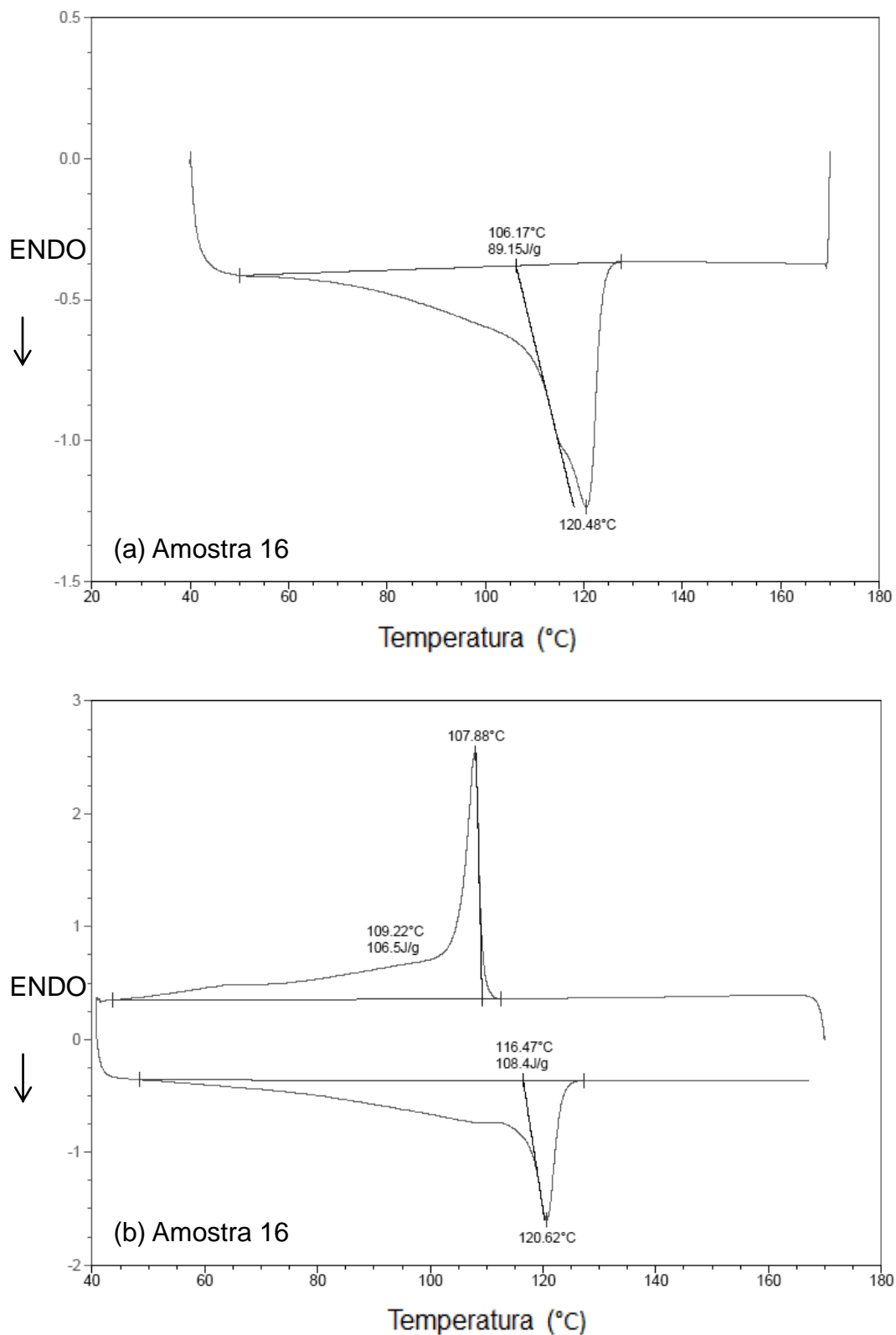


Figura B.18 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

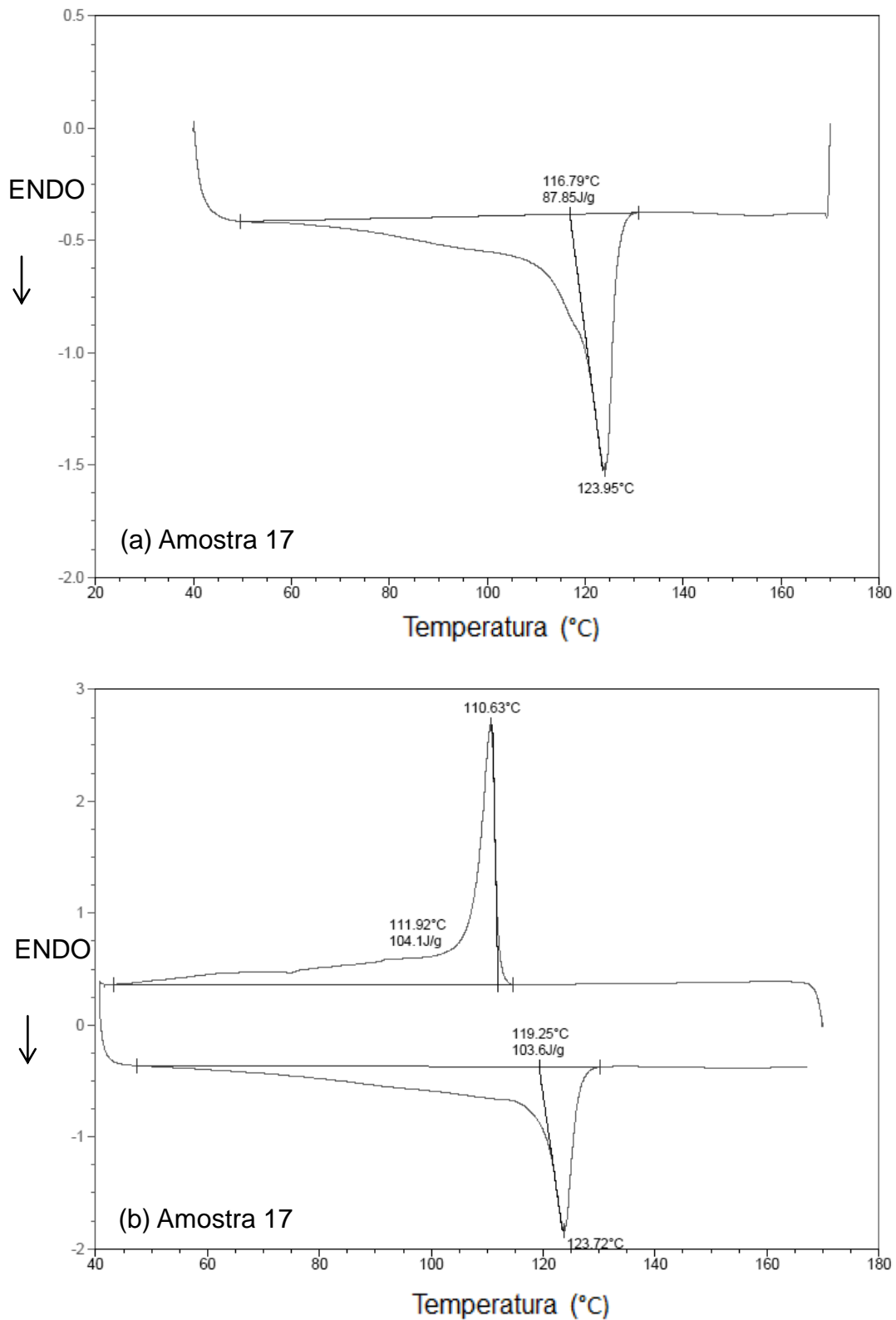


Figura B.19 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

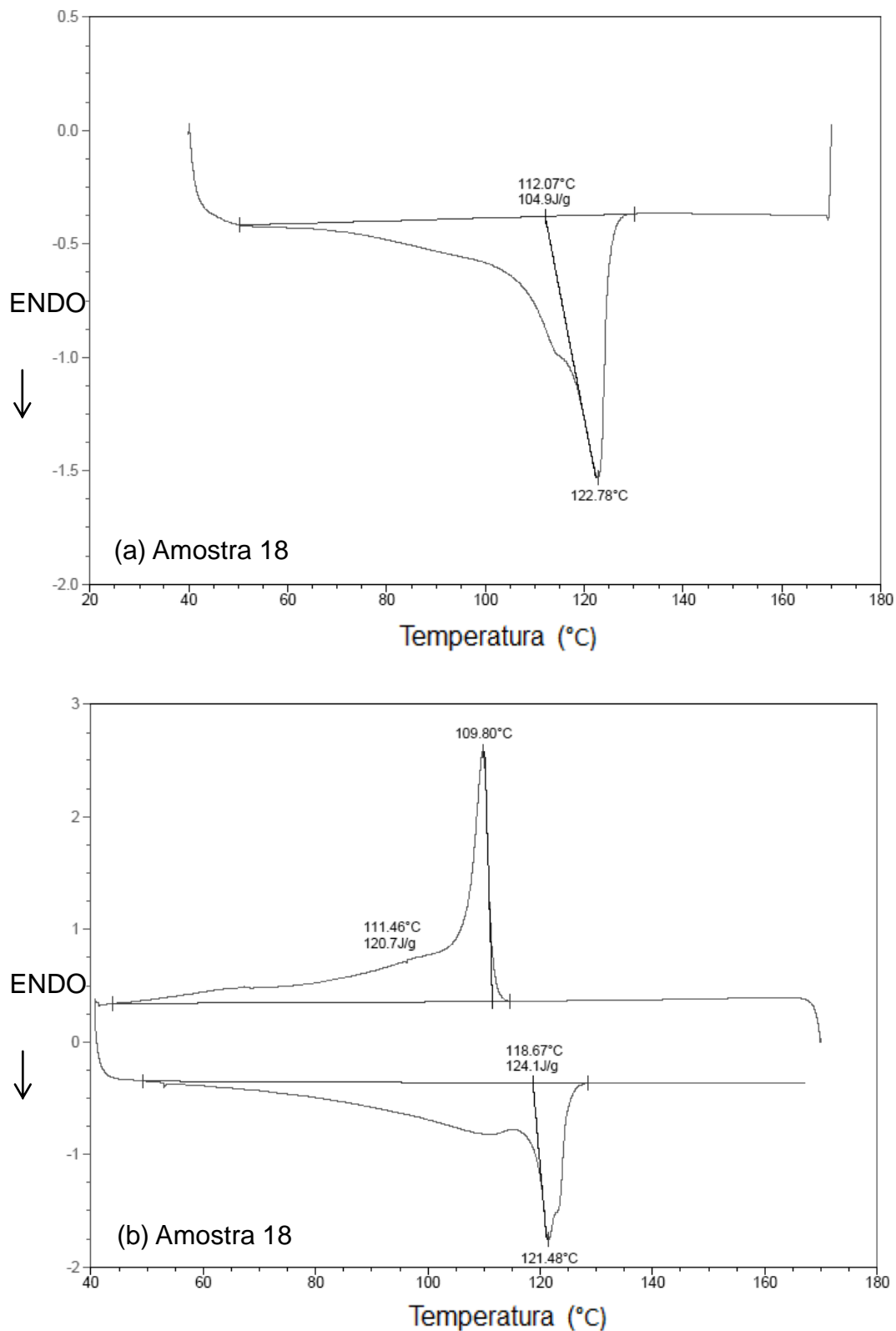


Figura B.20 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

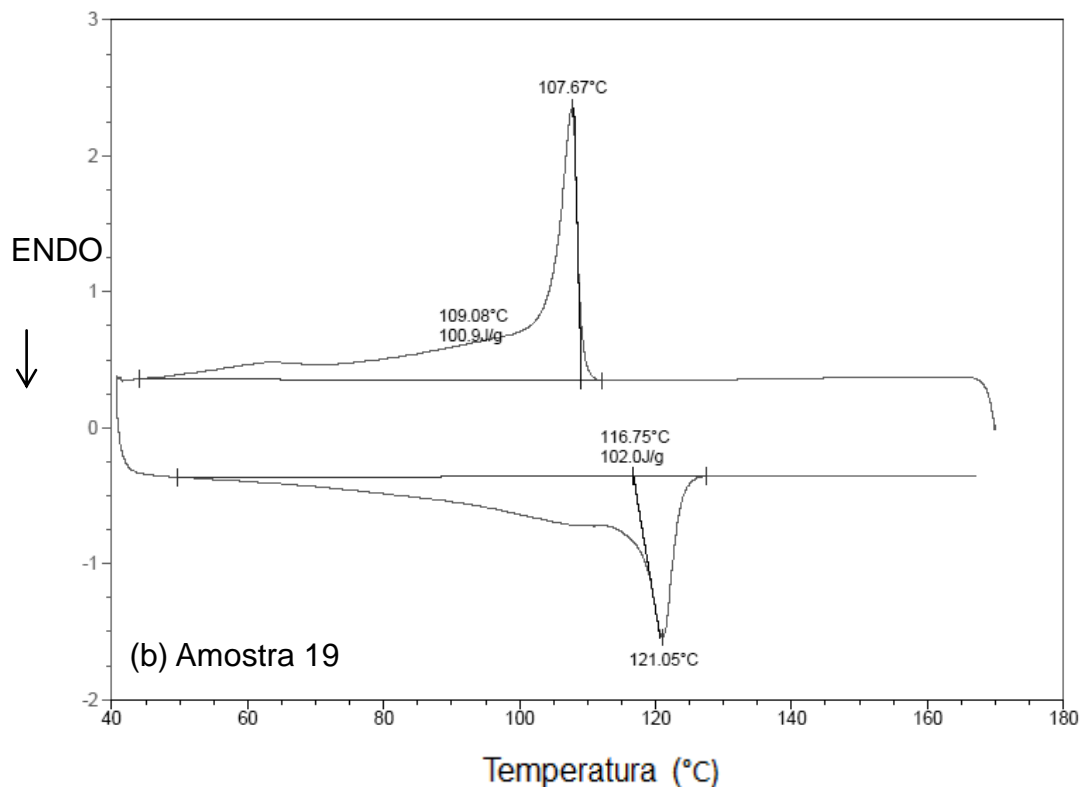
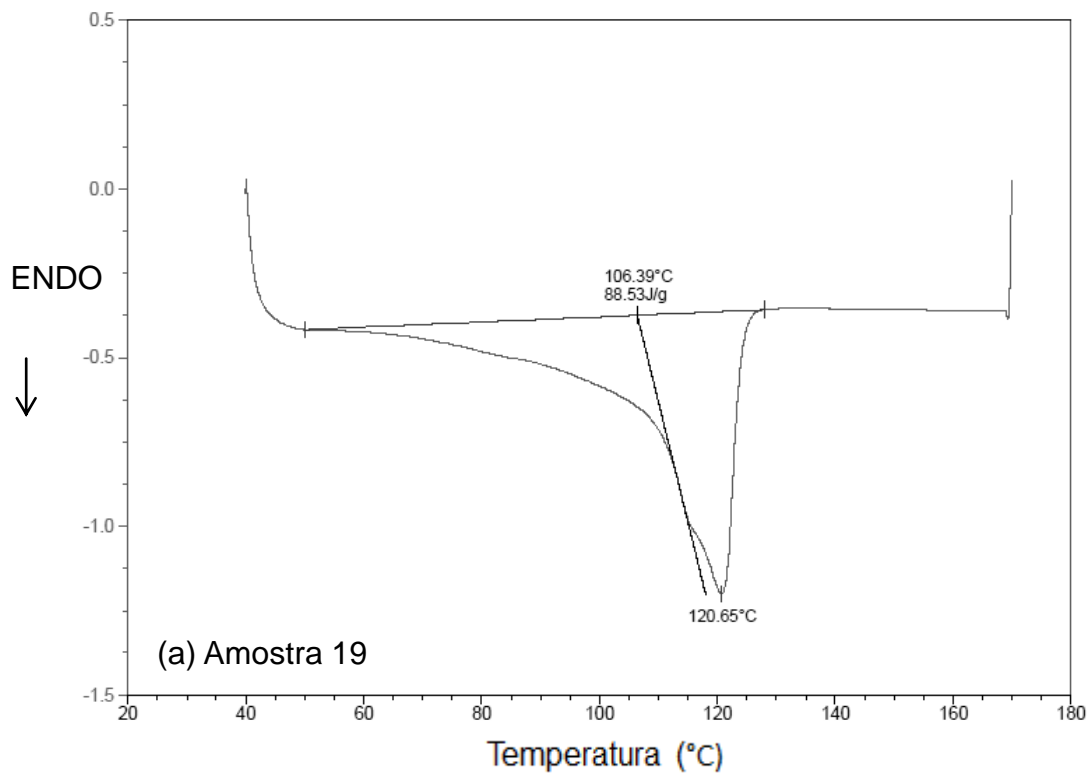


Figura B.21 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

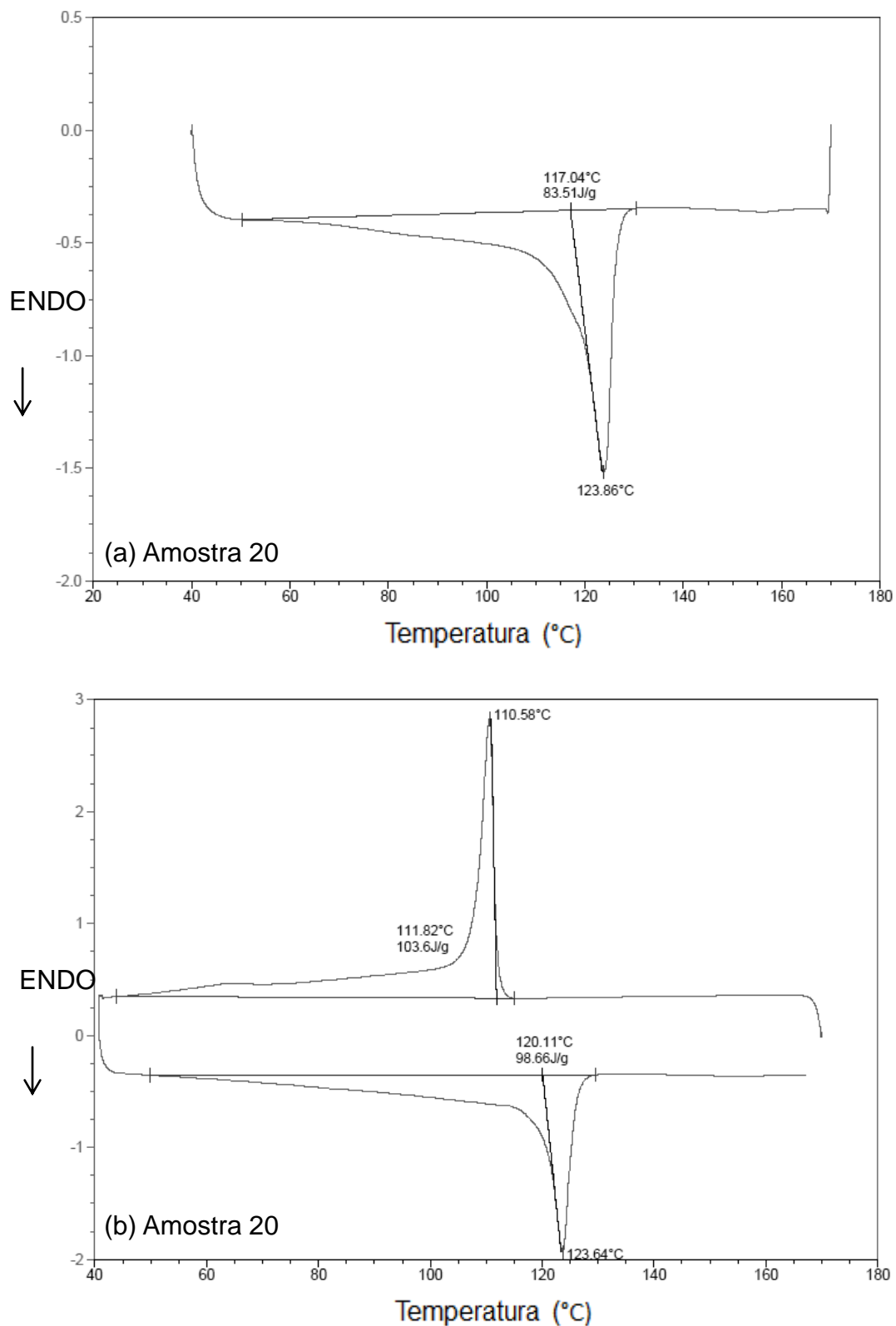


Figura B.22 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

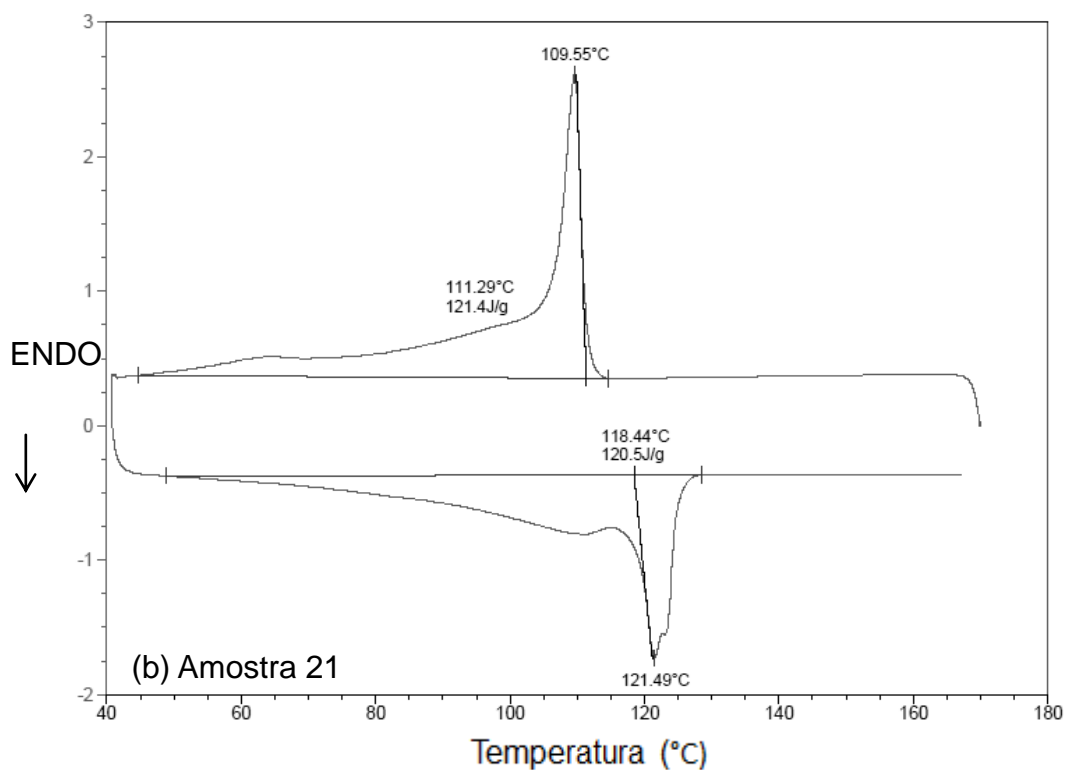
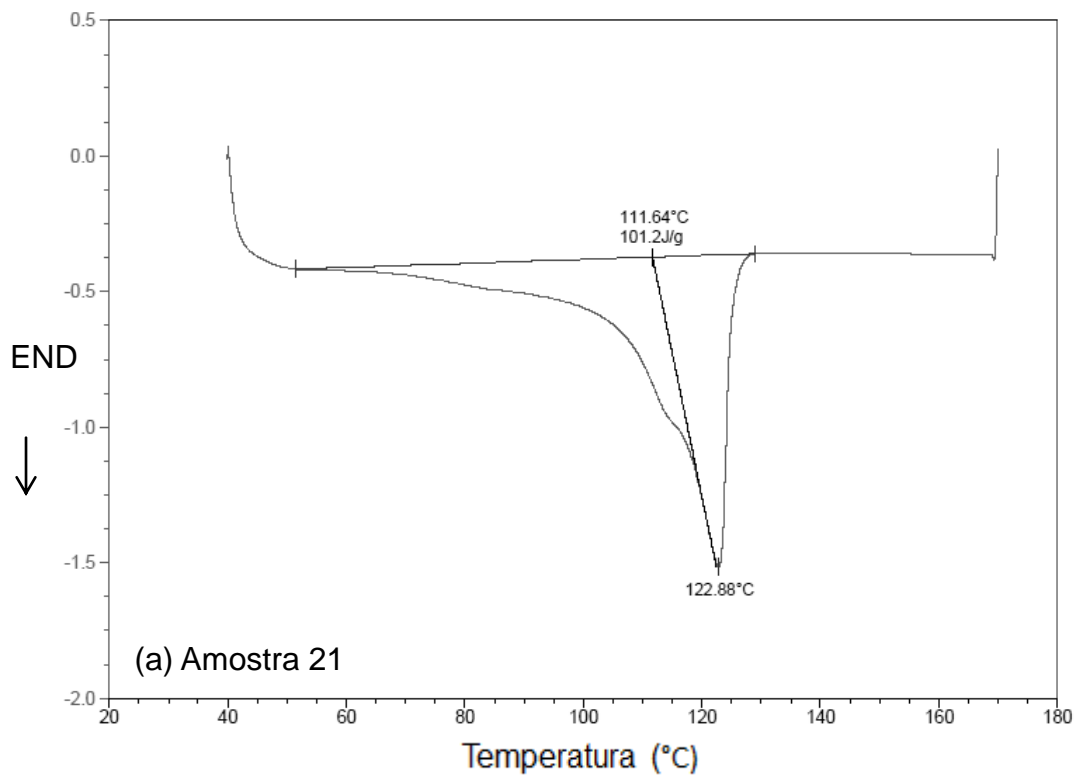


Figura B.23 Termogramas de DSC do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

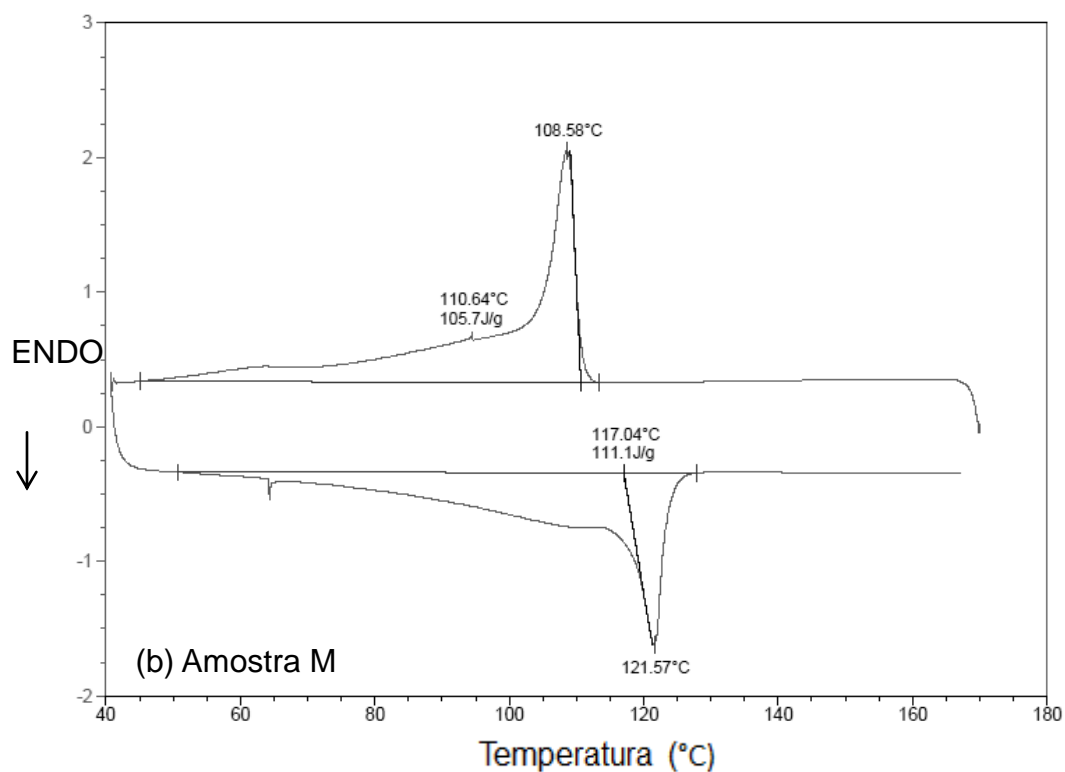
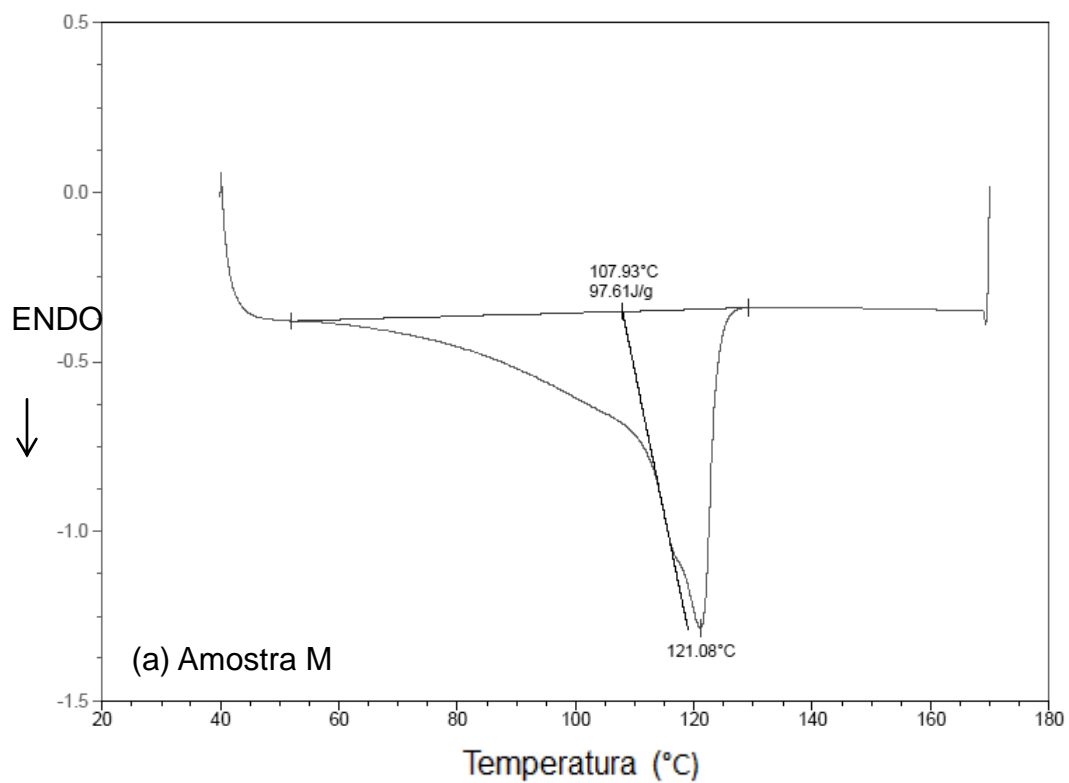


Figura B.24 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 0,7) com EVA (8,5%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

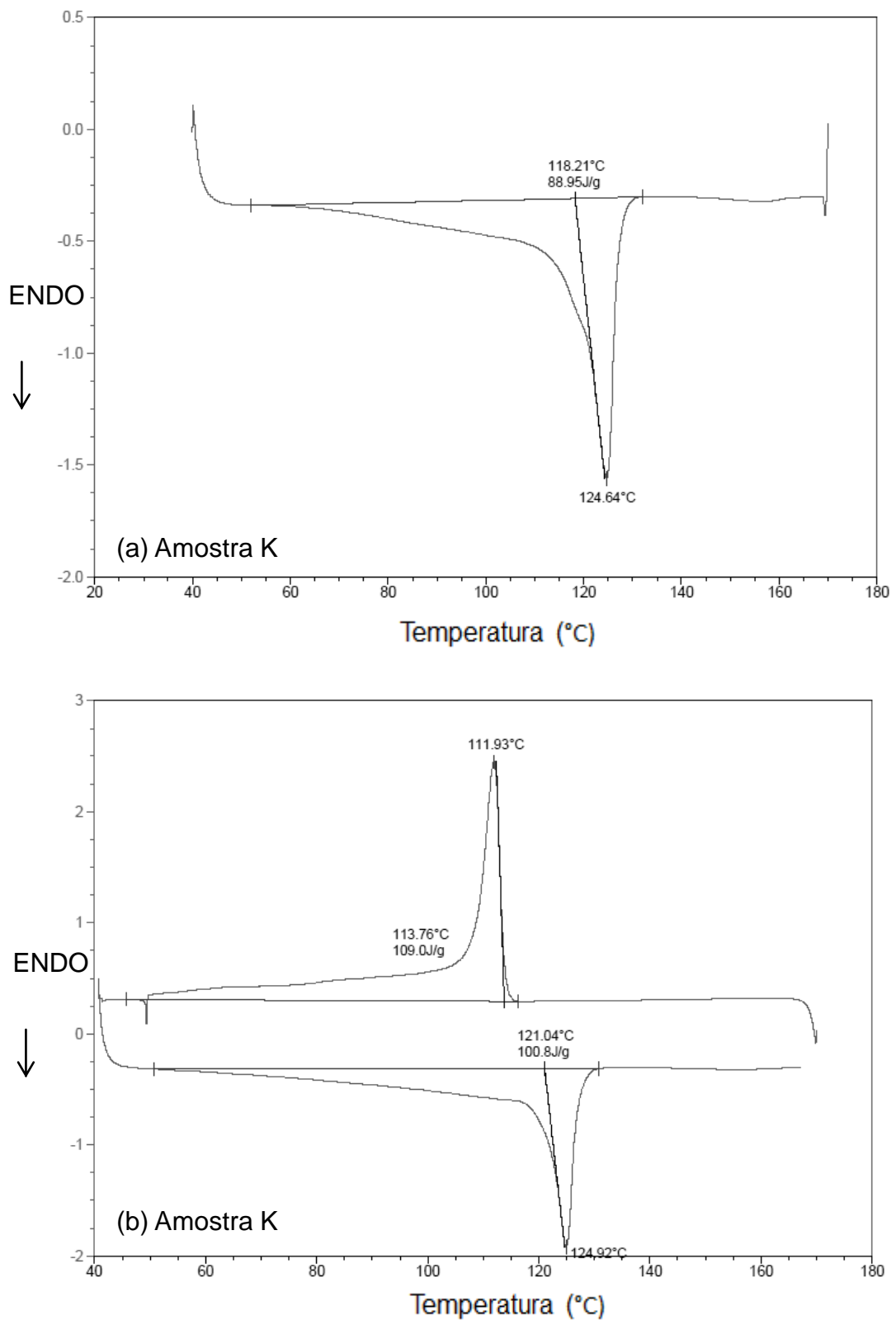


Figura B.25 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 1,5) com EVA (8,5%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

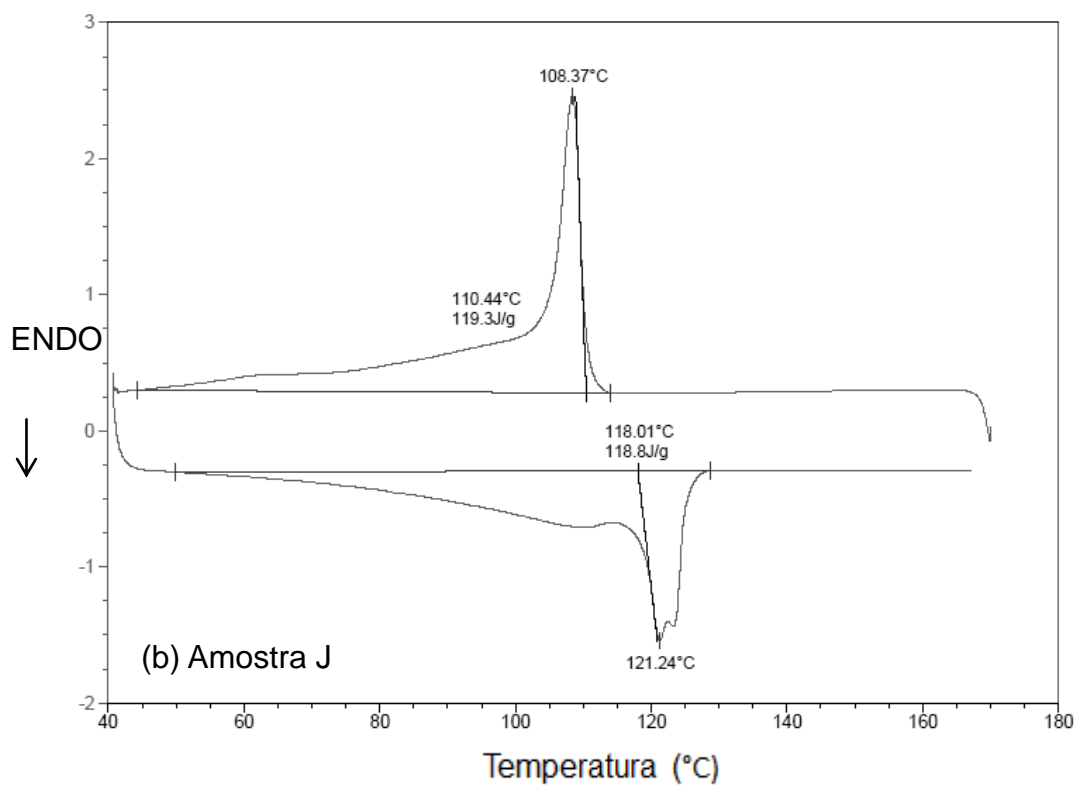
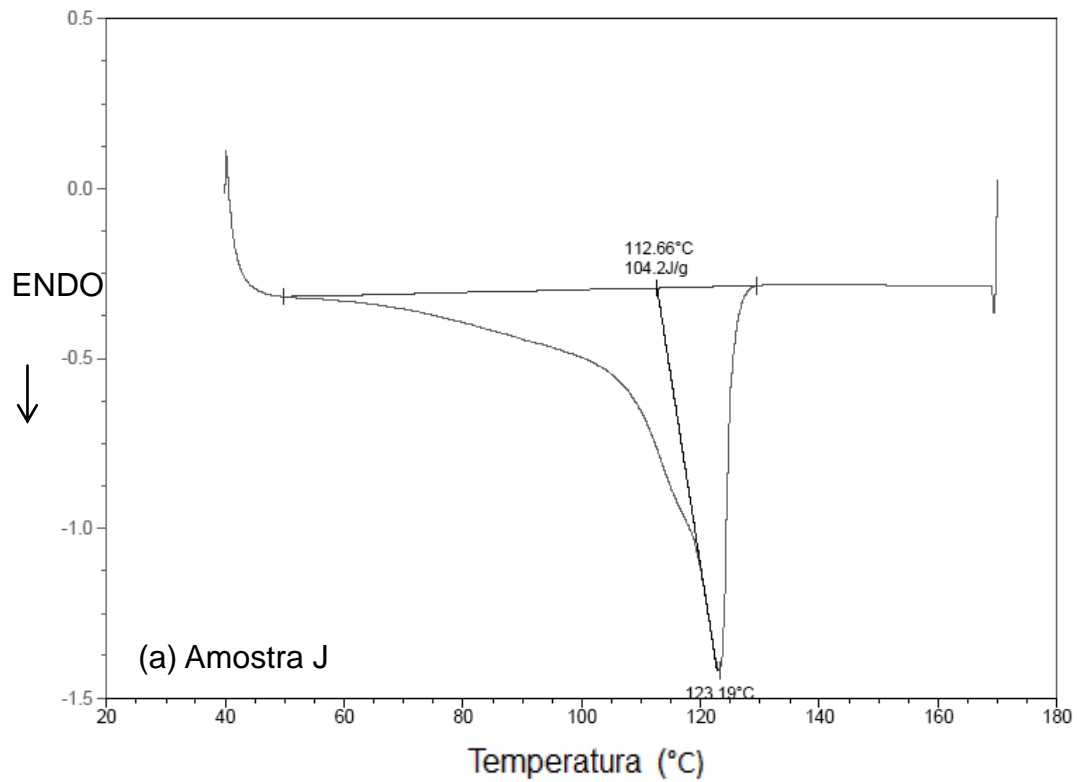


Figura B.26 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 29) com EVA (8,5%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

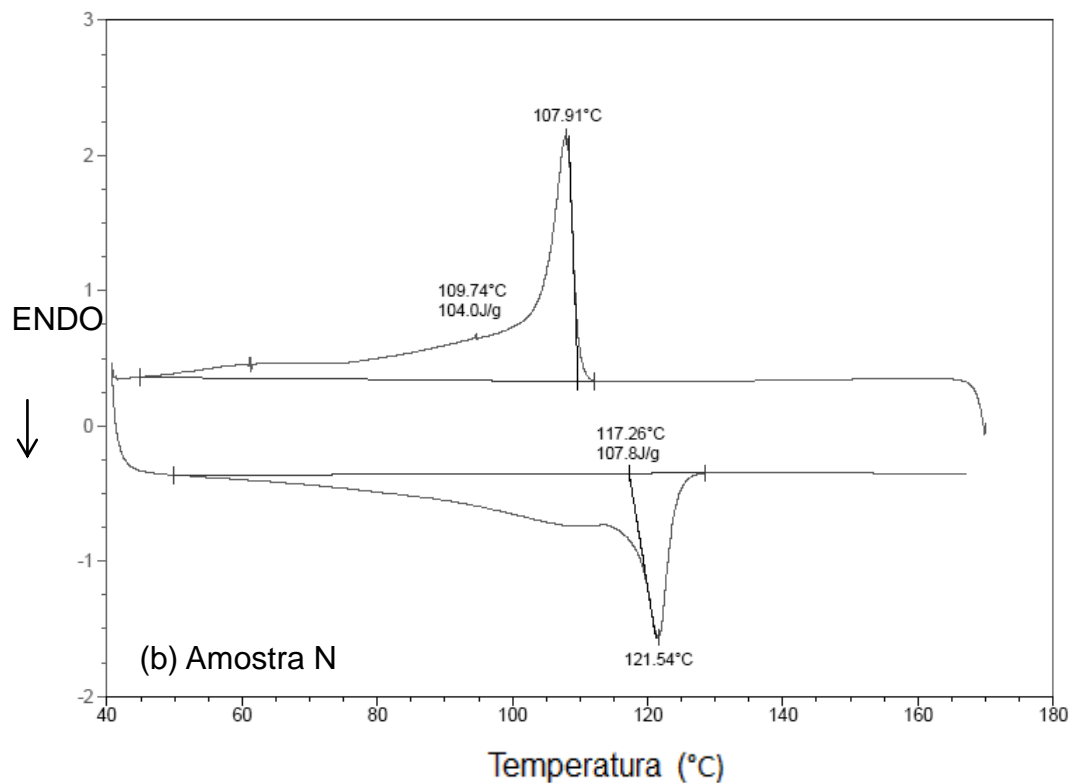
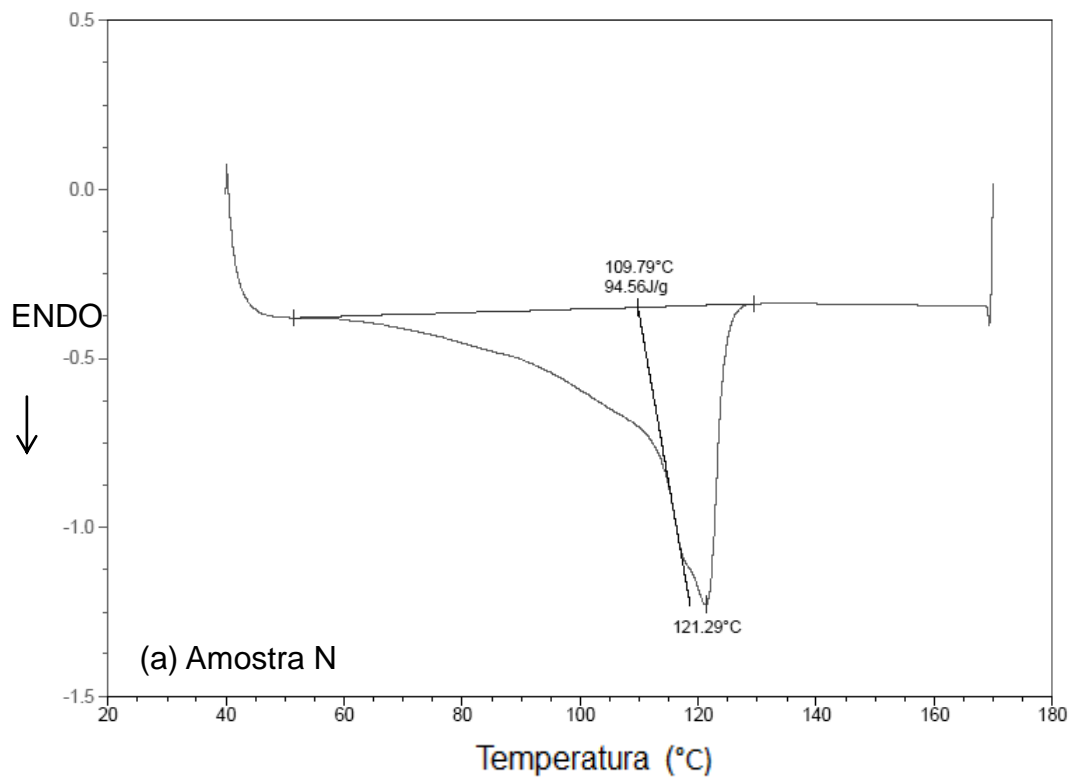


Figura B.27 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 0,7) com EVA (19%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

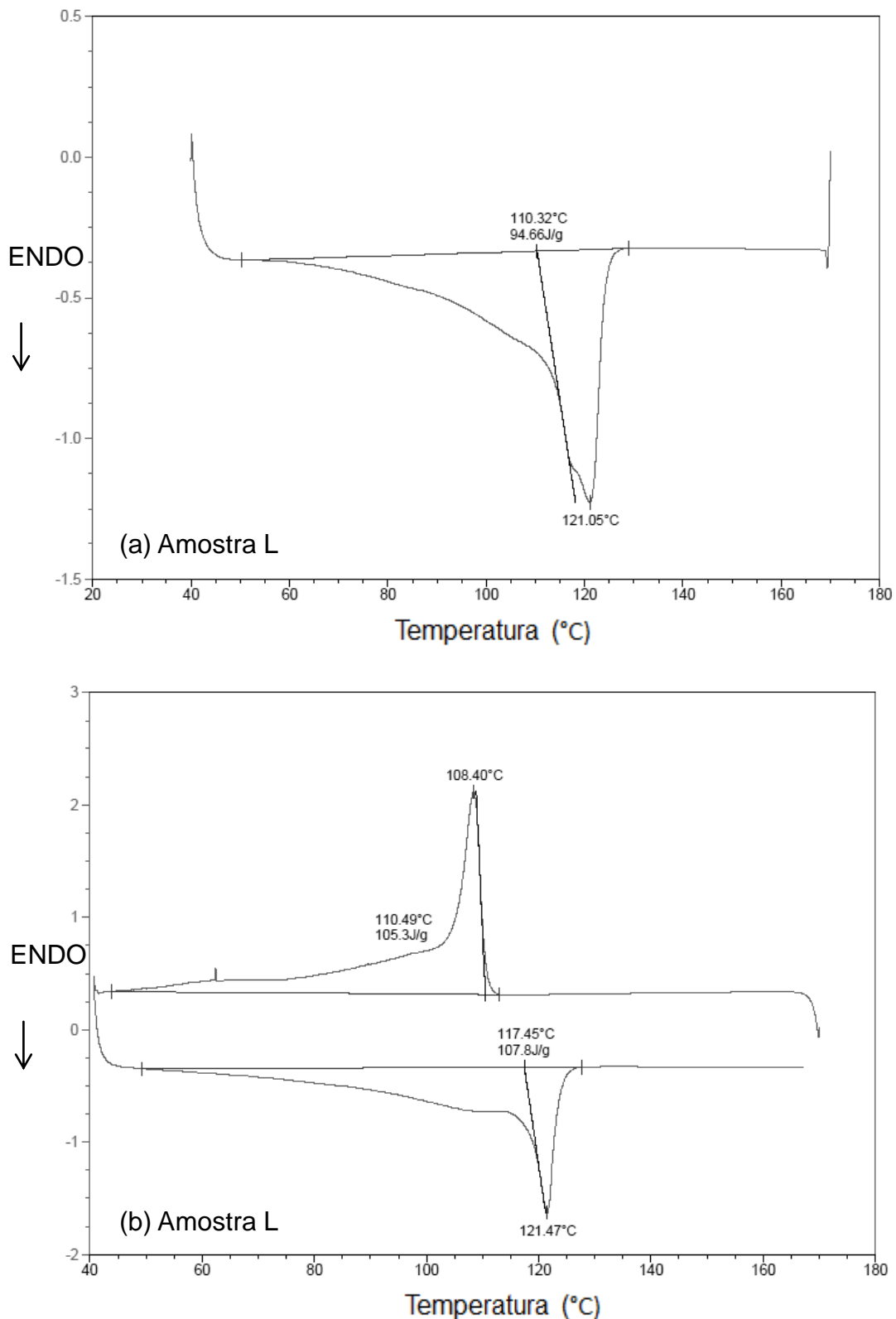


Figura B.28 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 1,5) com EVA (19%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

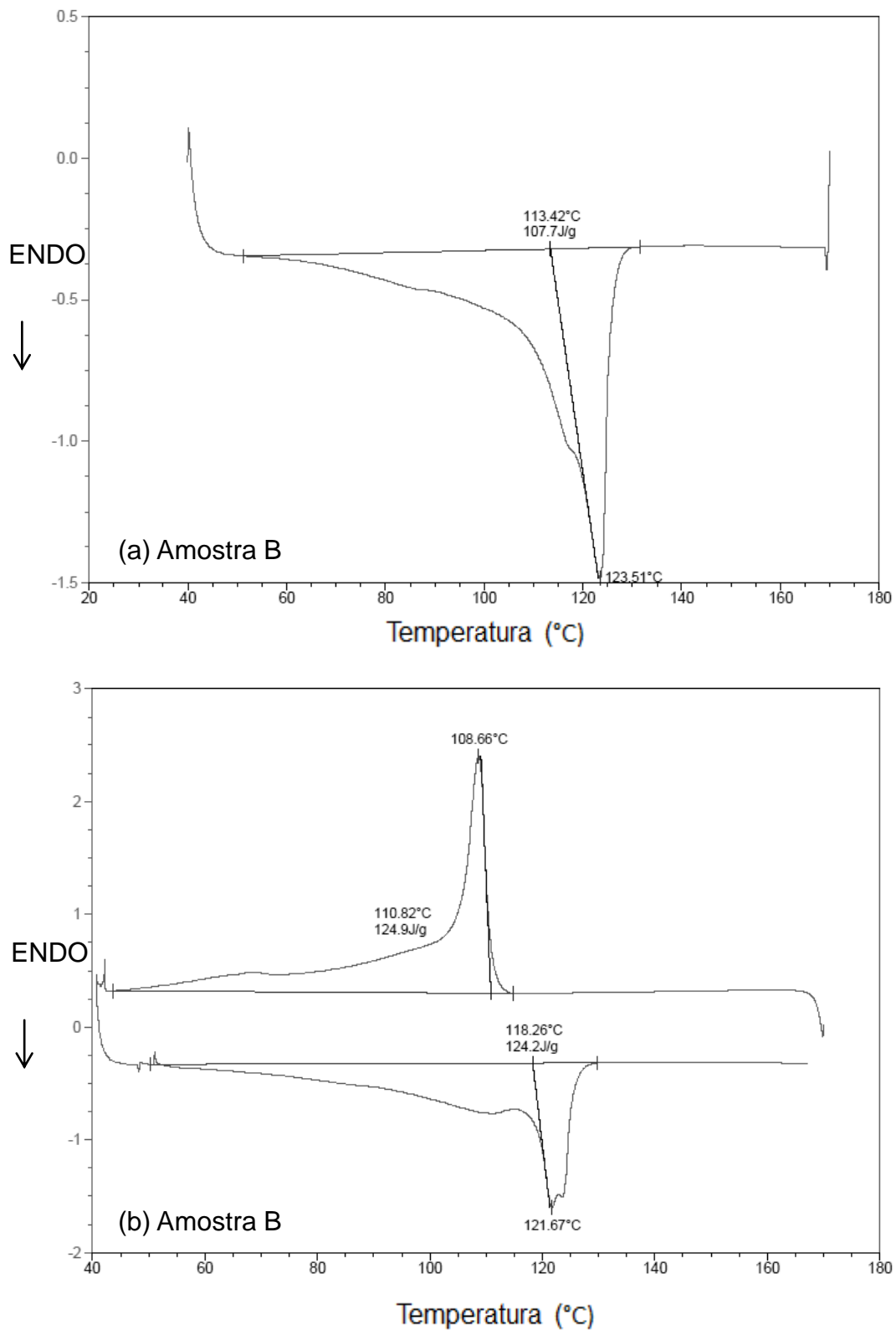


Figura B.29 Termogramas de DSC do filme branco de LLDPE (MFI 29) com EVA (19%VA): (a) primeiro ciclo de aquecimento, (b) resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

Apêndice C - Referente ao item 4.14 do capítulo 4 (Etapa 3B - Análise dinâmico-mecânica dos filmes dos nanocompósitos)

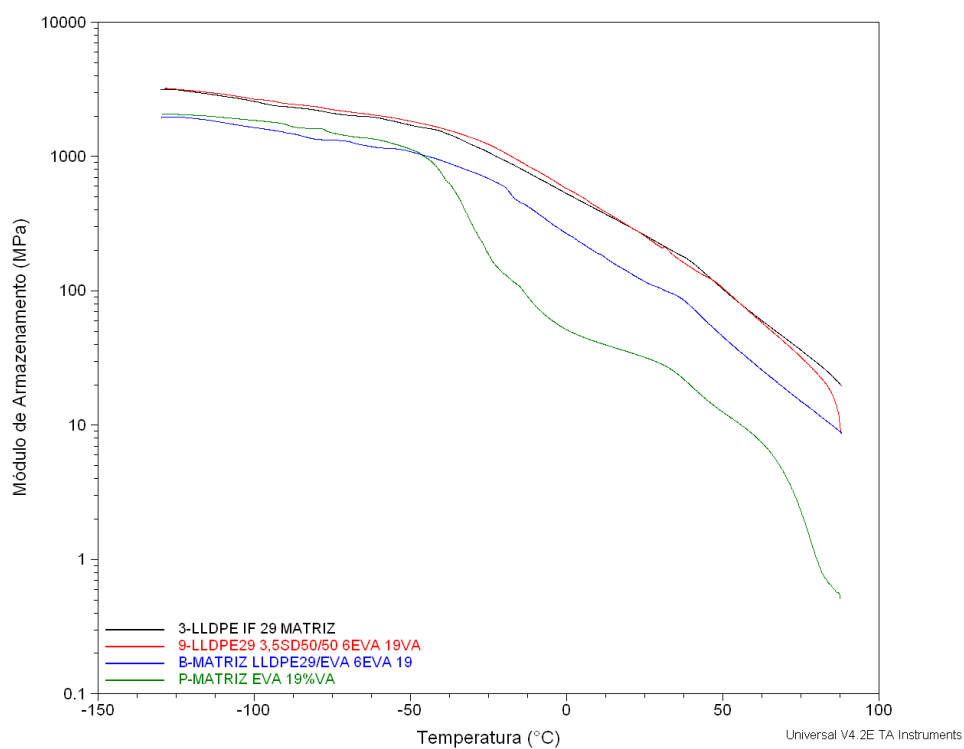


Figura C.1 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

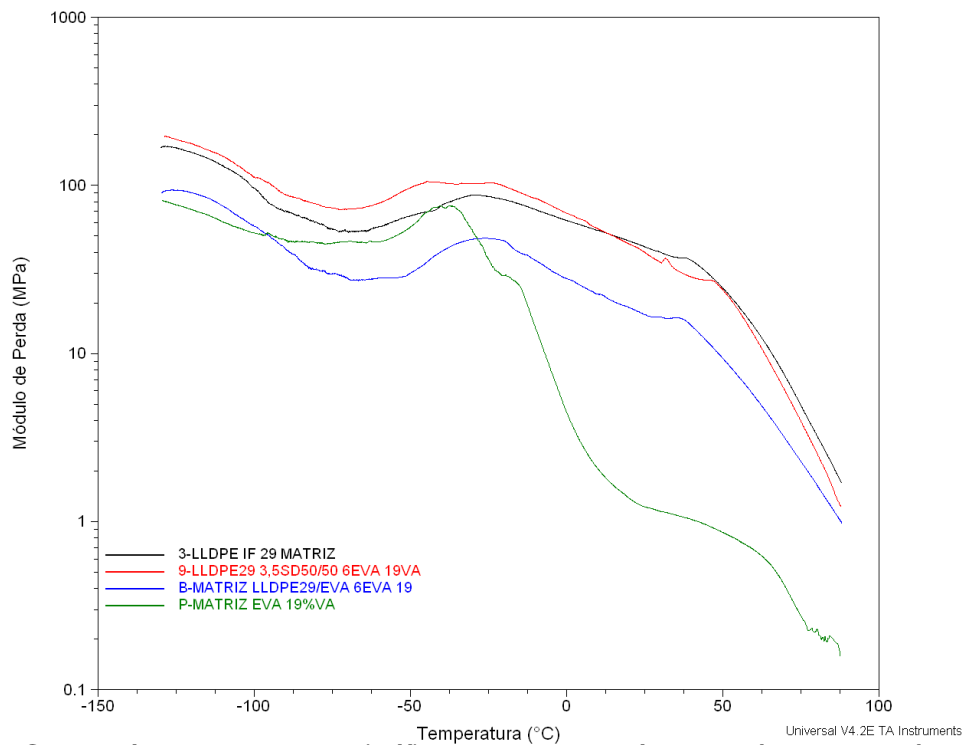


Figura C.2 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

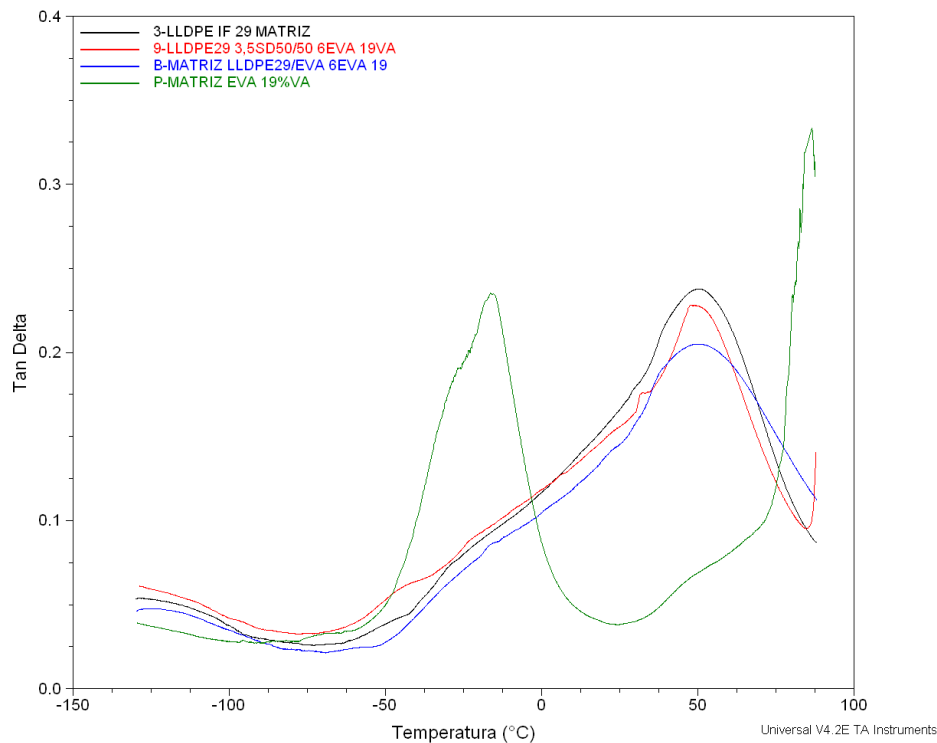


Figura C.3 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

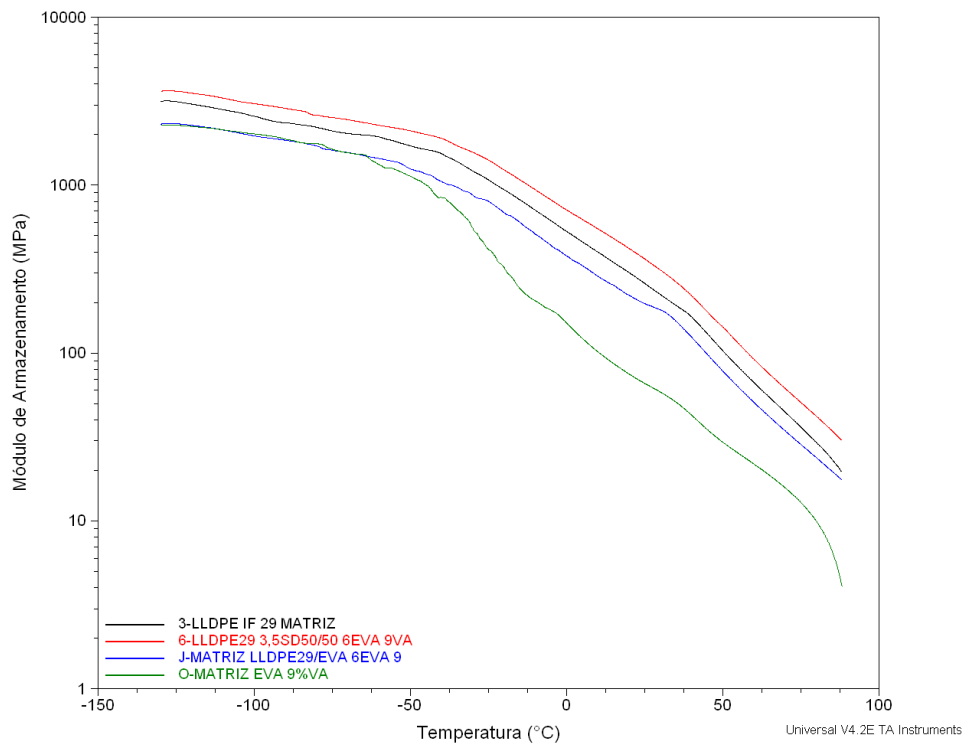


Figura C.4 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

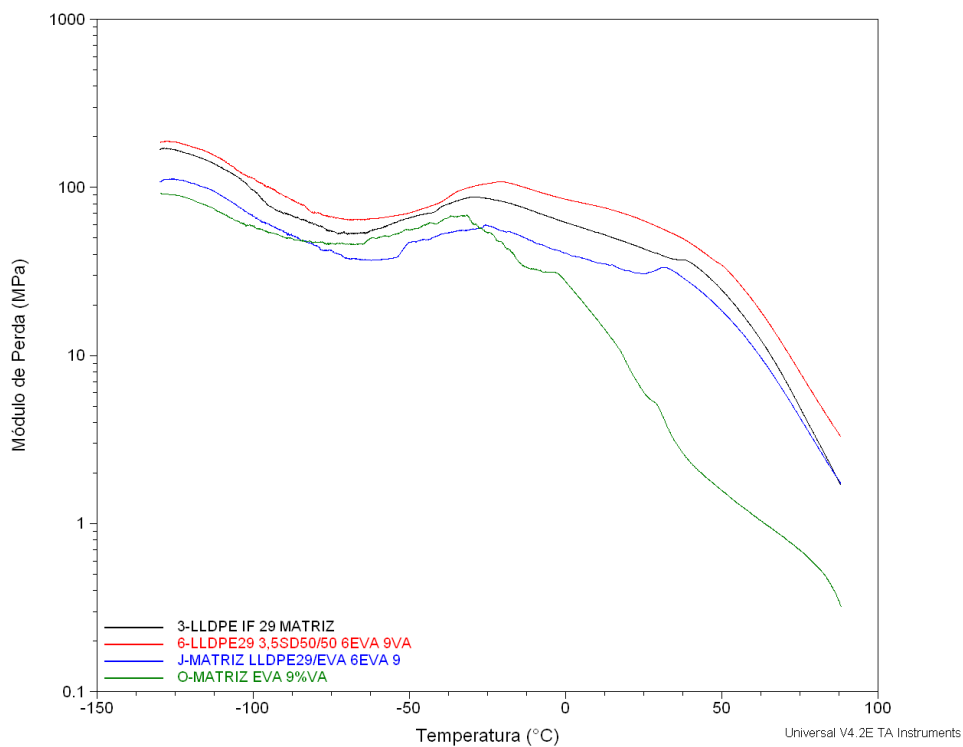


Figura C.5 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

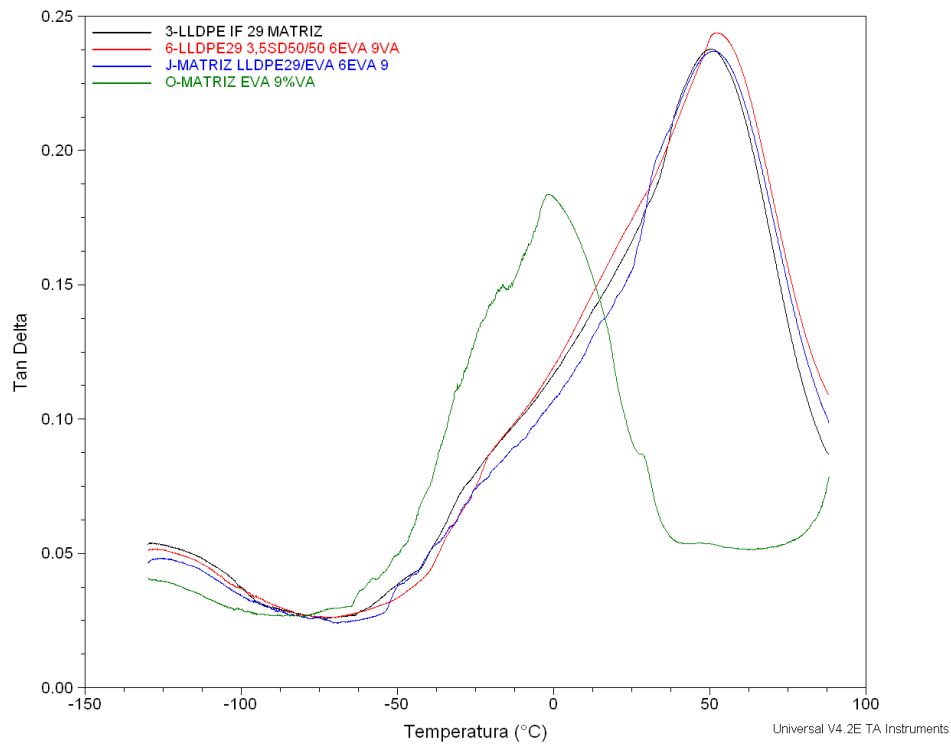


Figura C.6 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

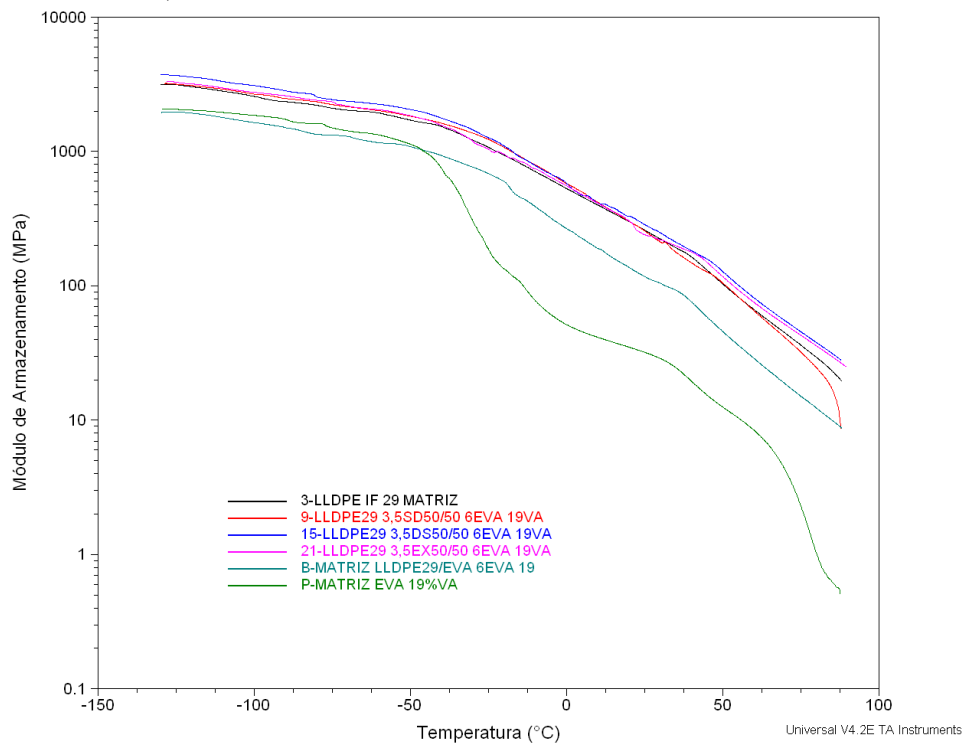


Figura C.7 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e estrusora.

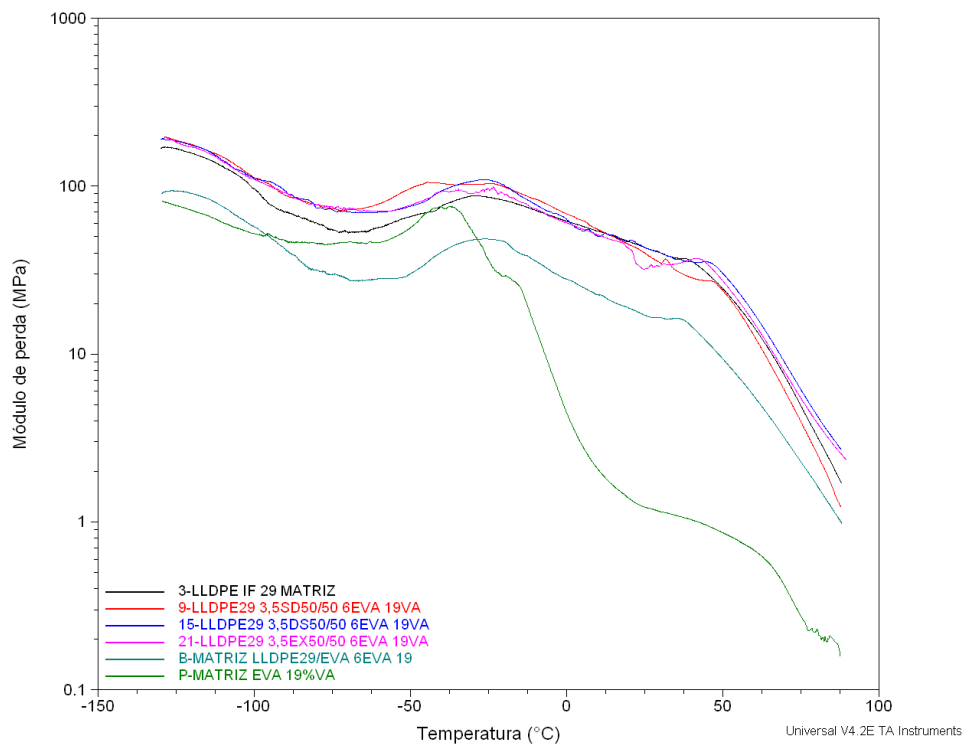


Figura C.8 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

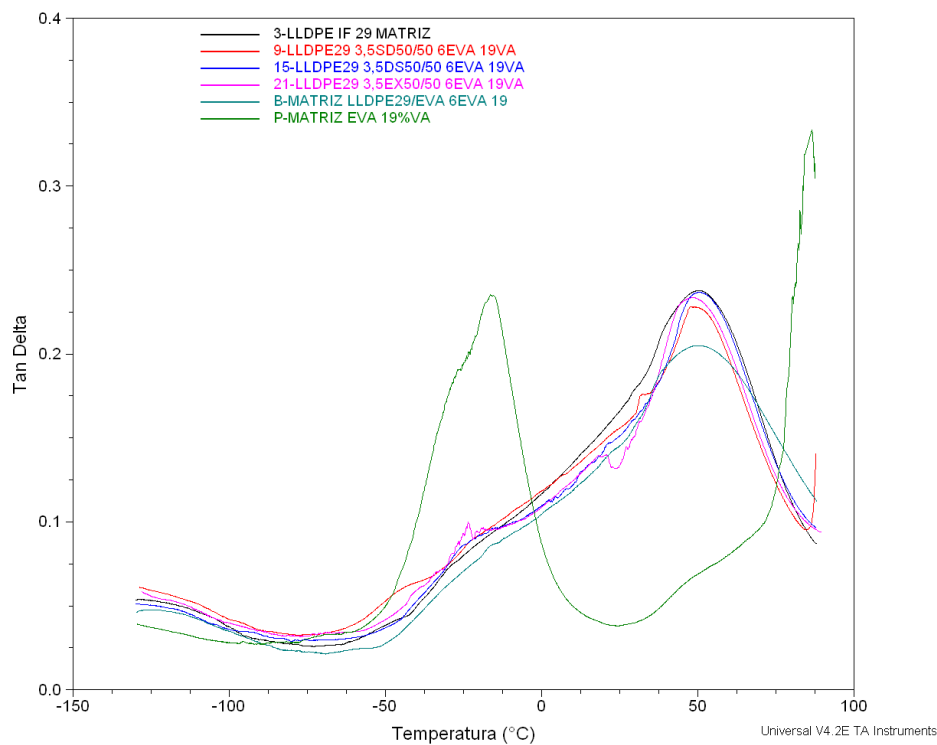


Figura C.9 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

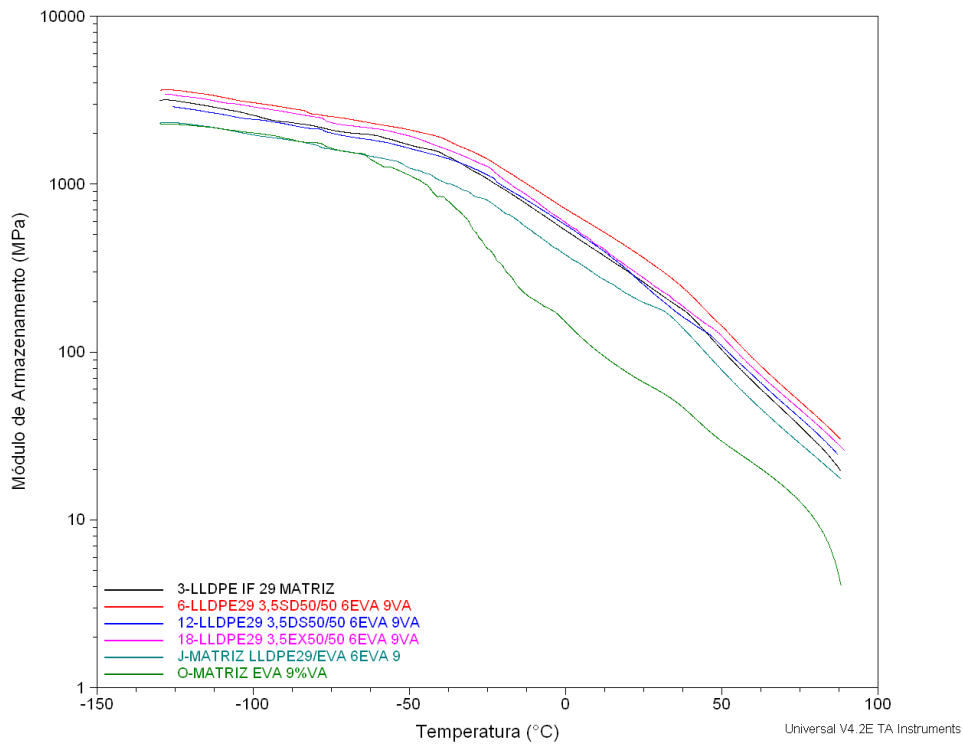


Figura C.10 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

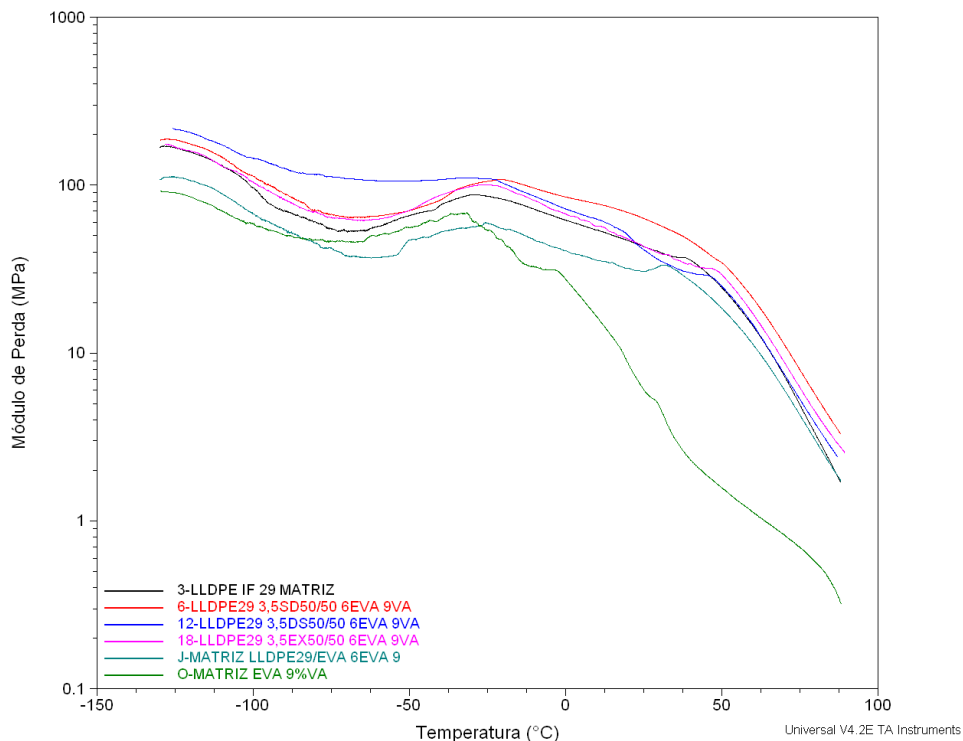


Figura C.11 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

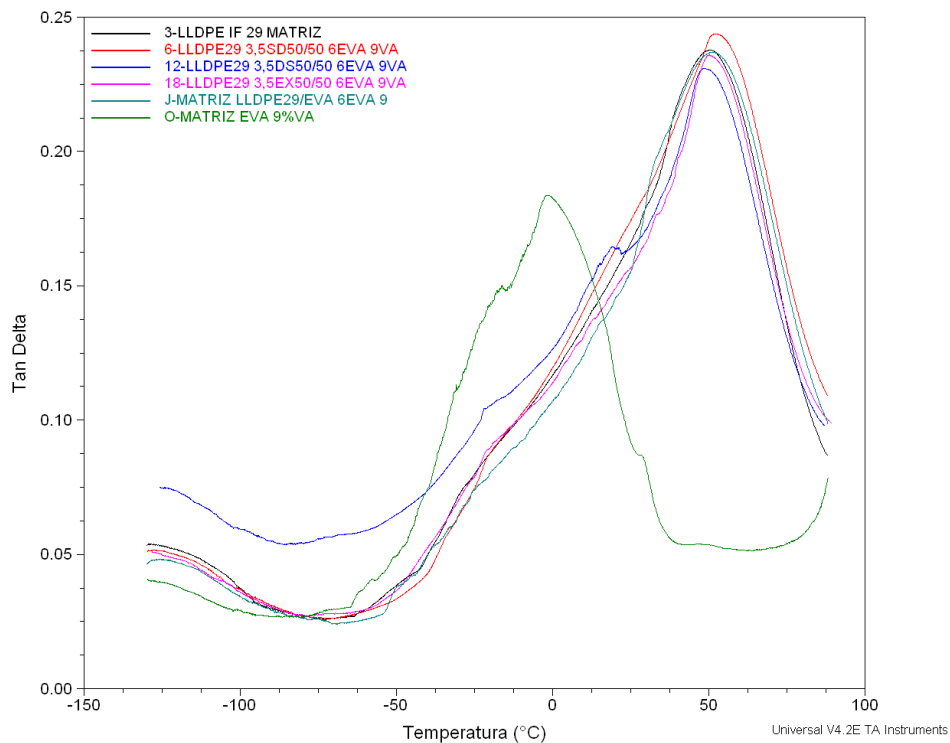


Figura C.12 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 29) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

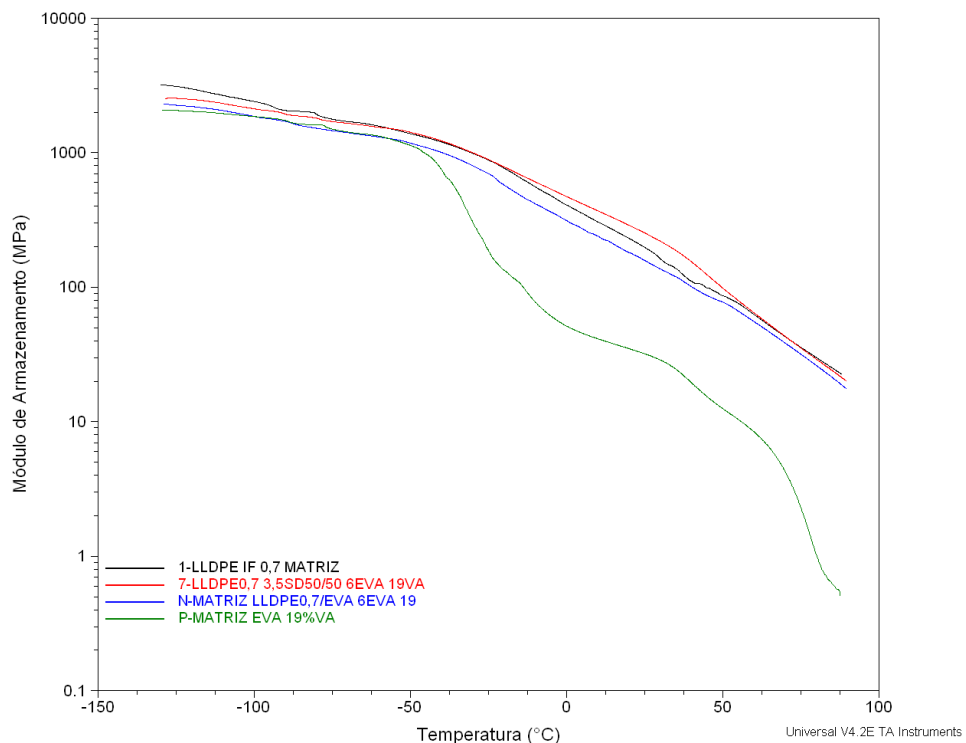


Figura C.13 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

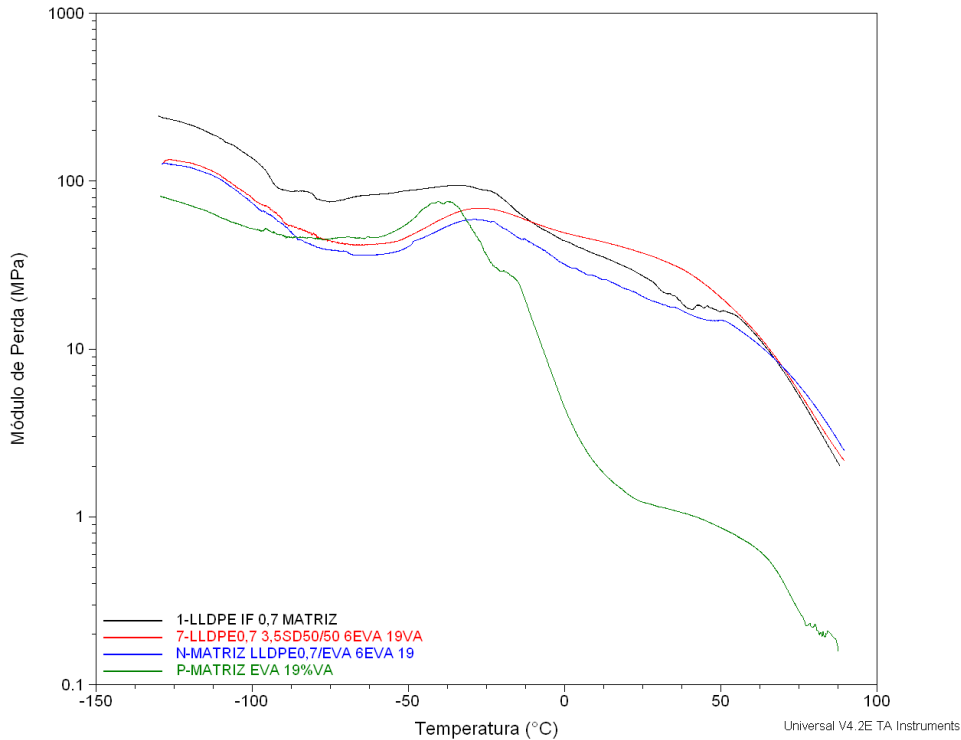


Figura C.14 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

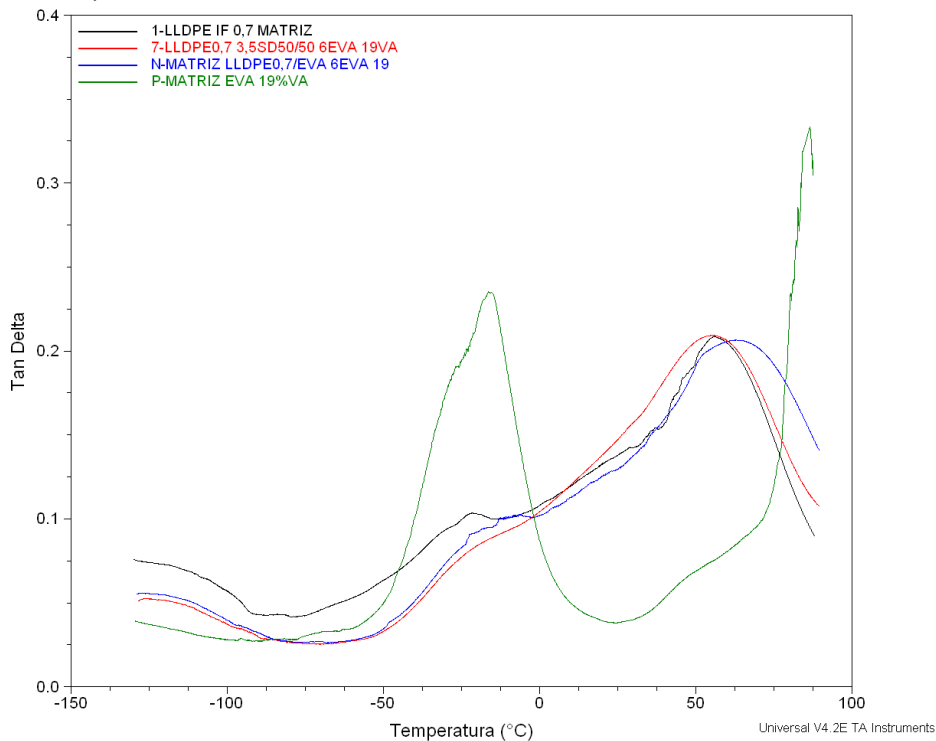


Figura C.15 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

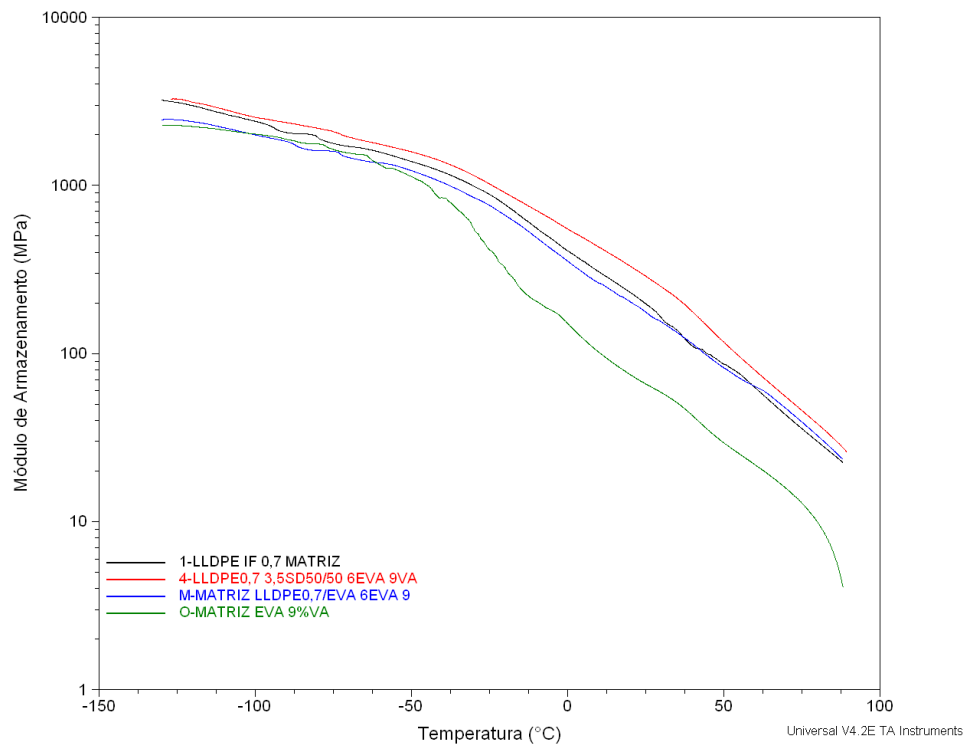


Figura C.16 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

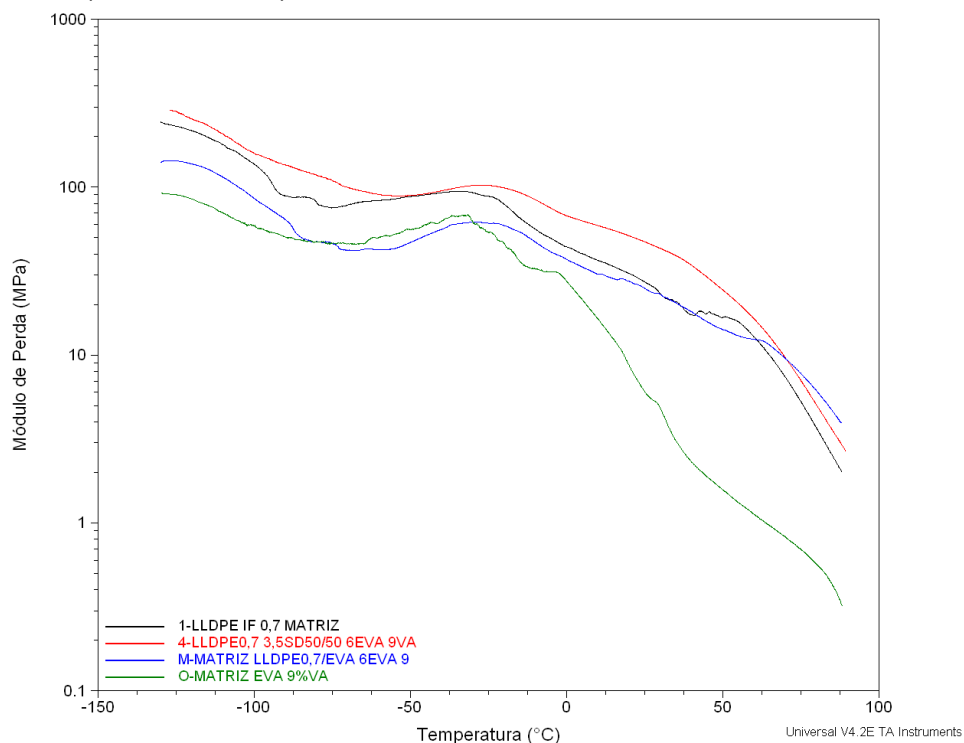


Figura C.17 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

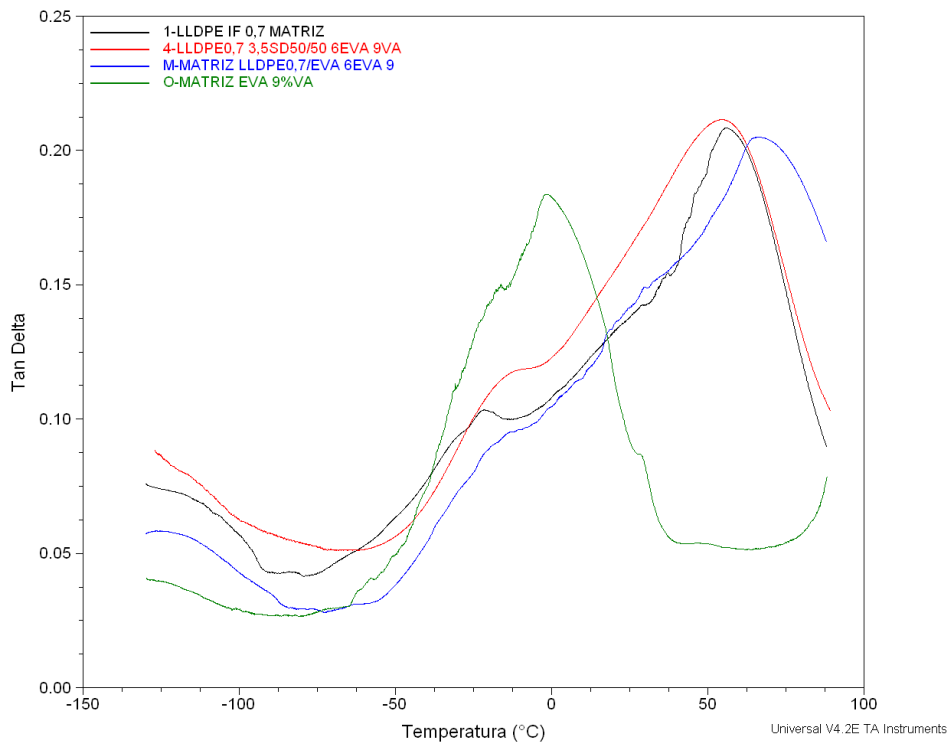


Figura C.18 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

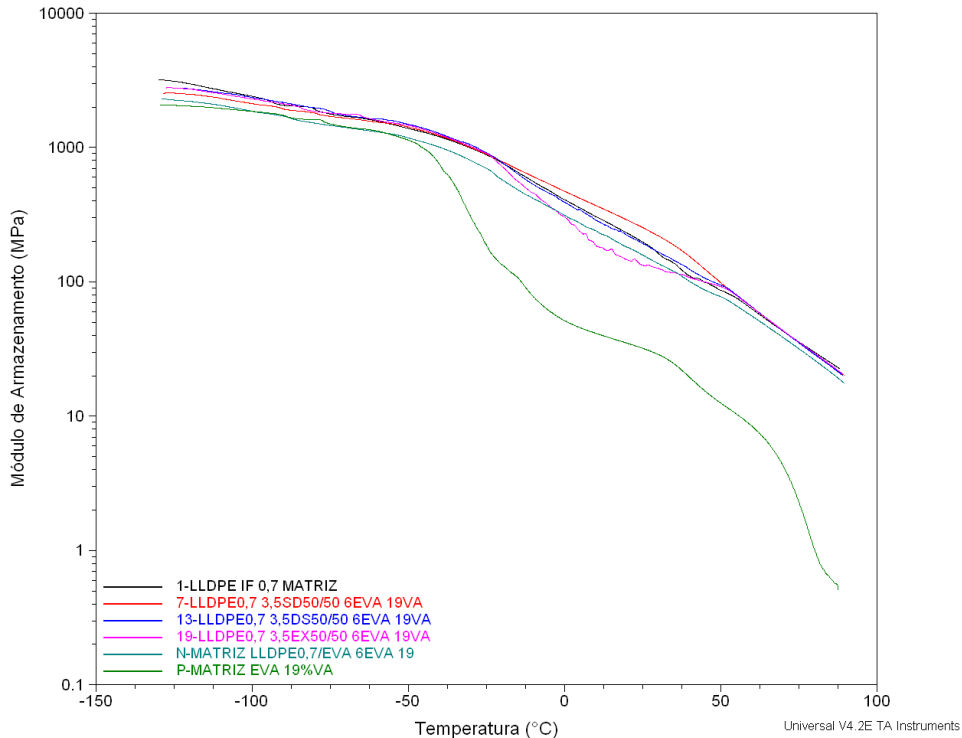


Figura C.19 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

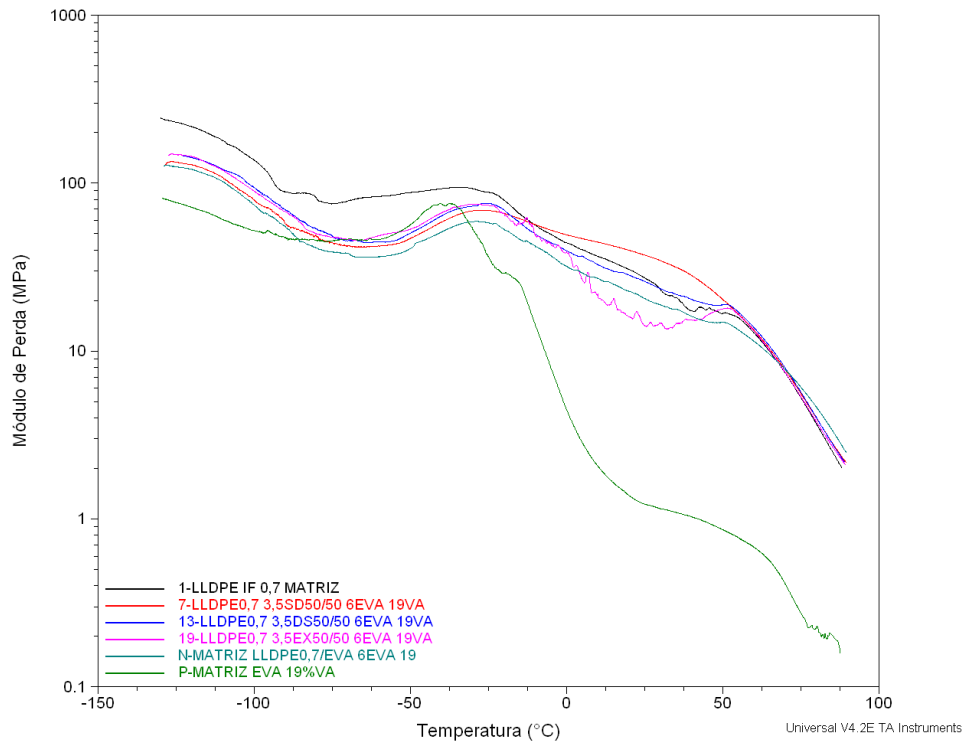


Figura C.20 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

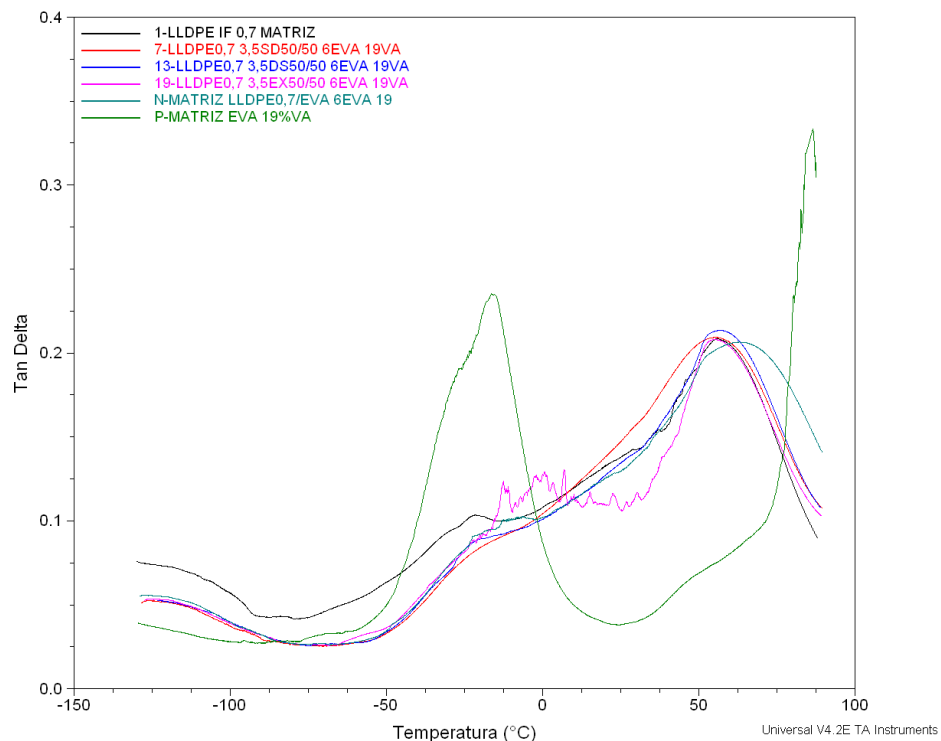


Figura C.21 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

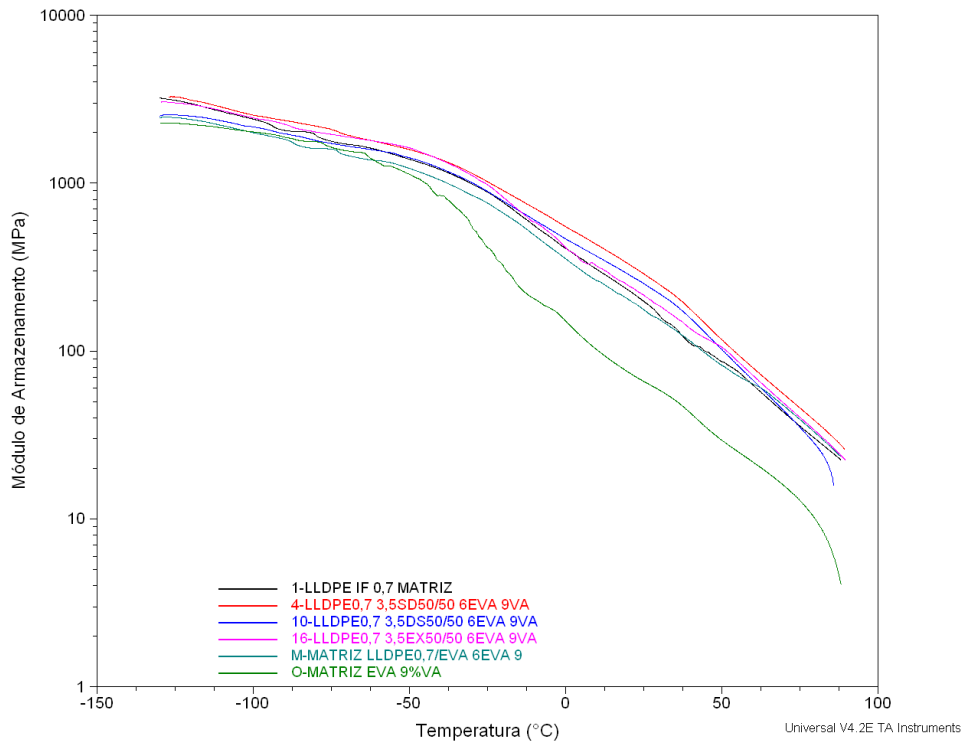


Figura C.22 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

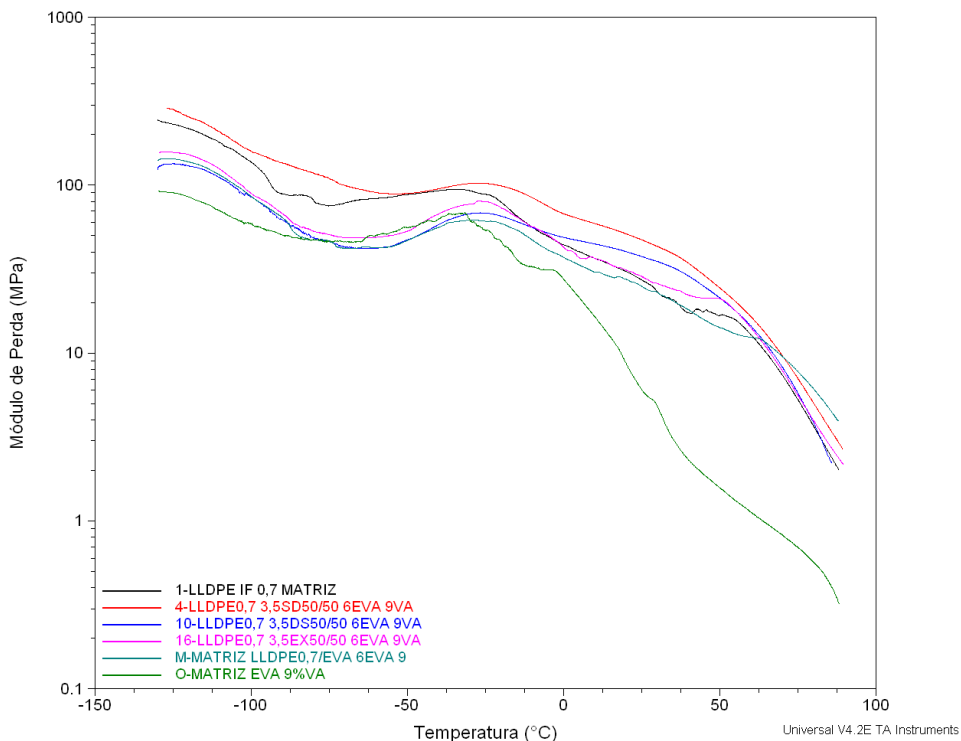


Figura C.23 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

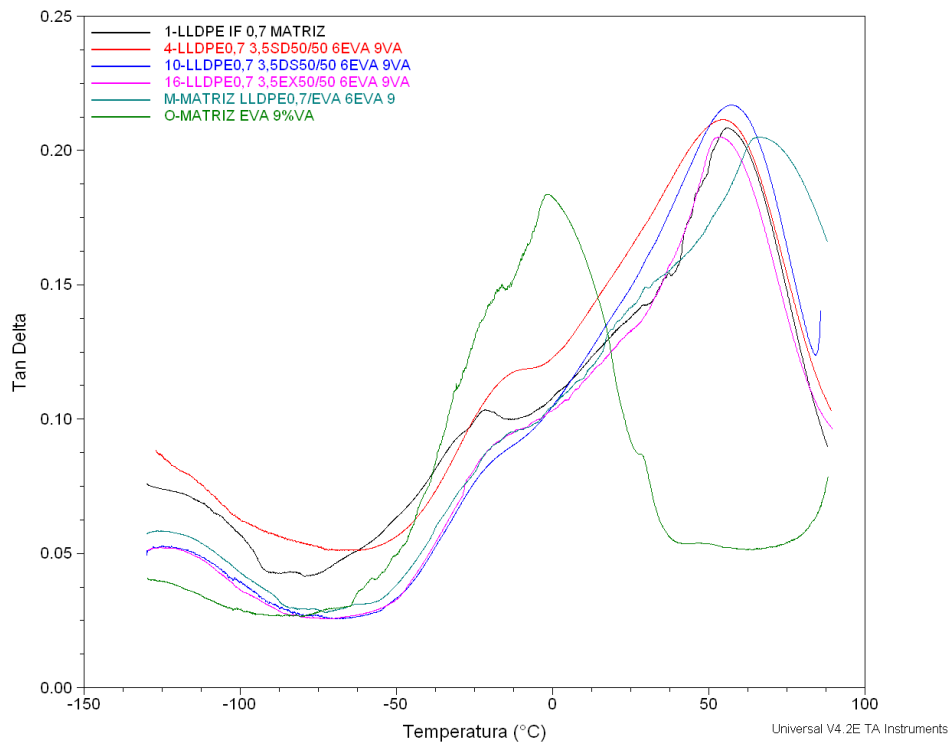


Figura C.24 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 0,7) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

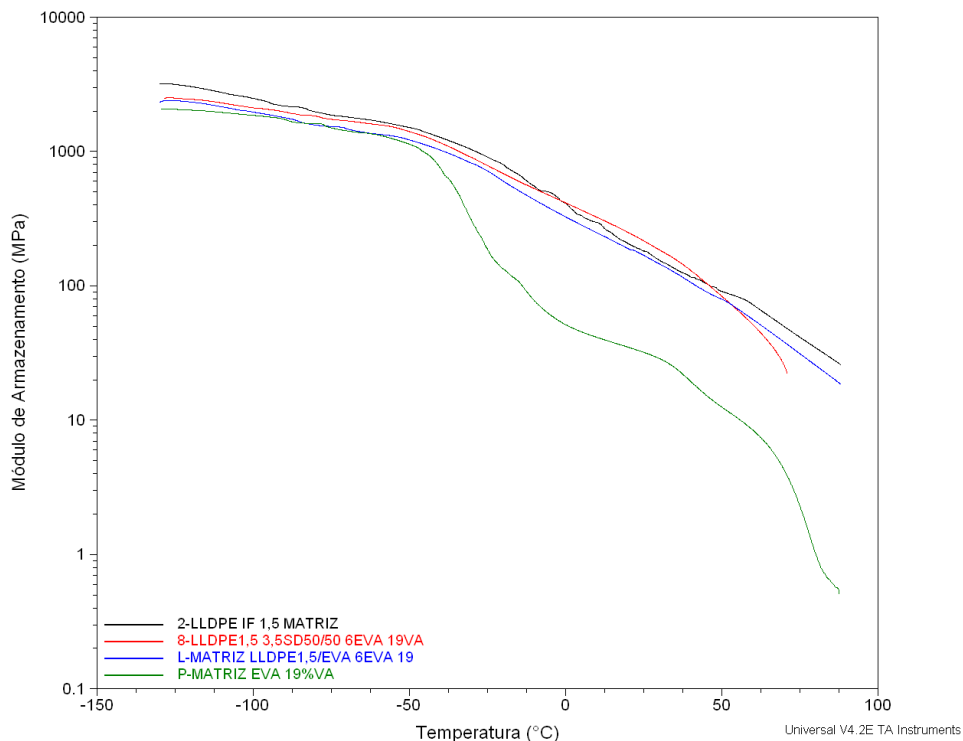


Figura C.25 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

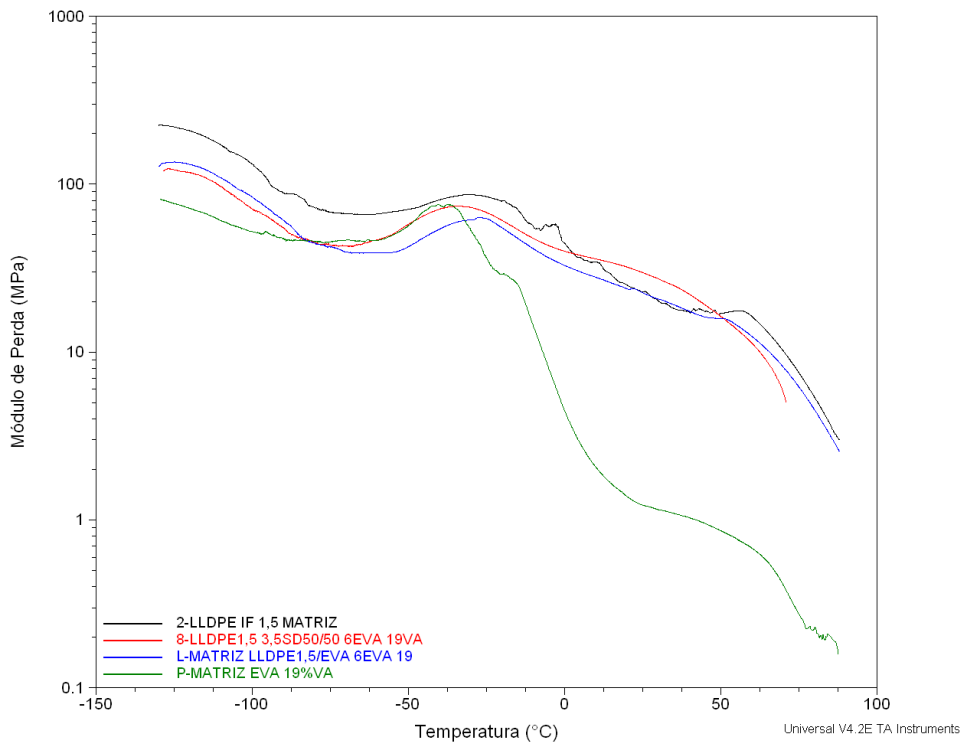


Figura C.26 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

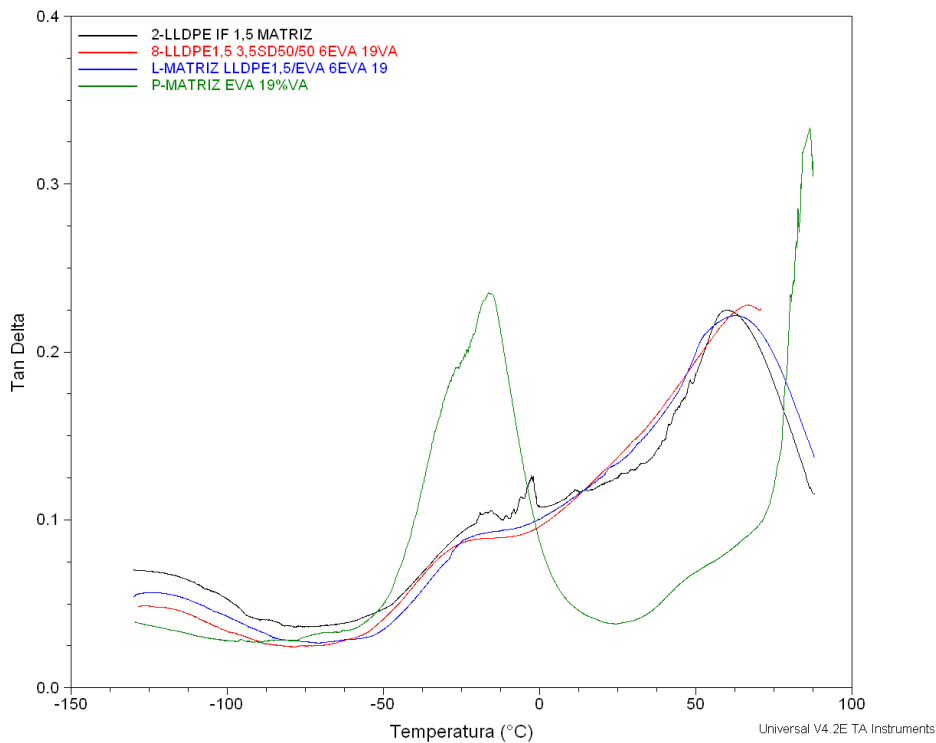


Figura C.27 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 19%VA.

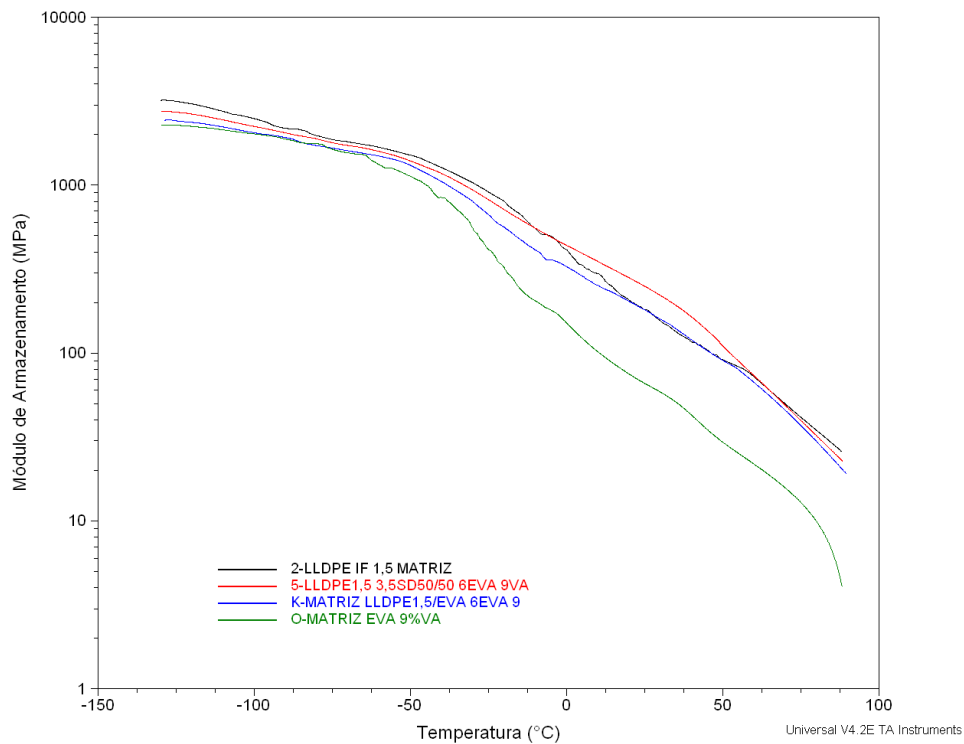


Figura C.28 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

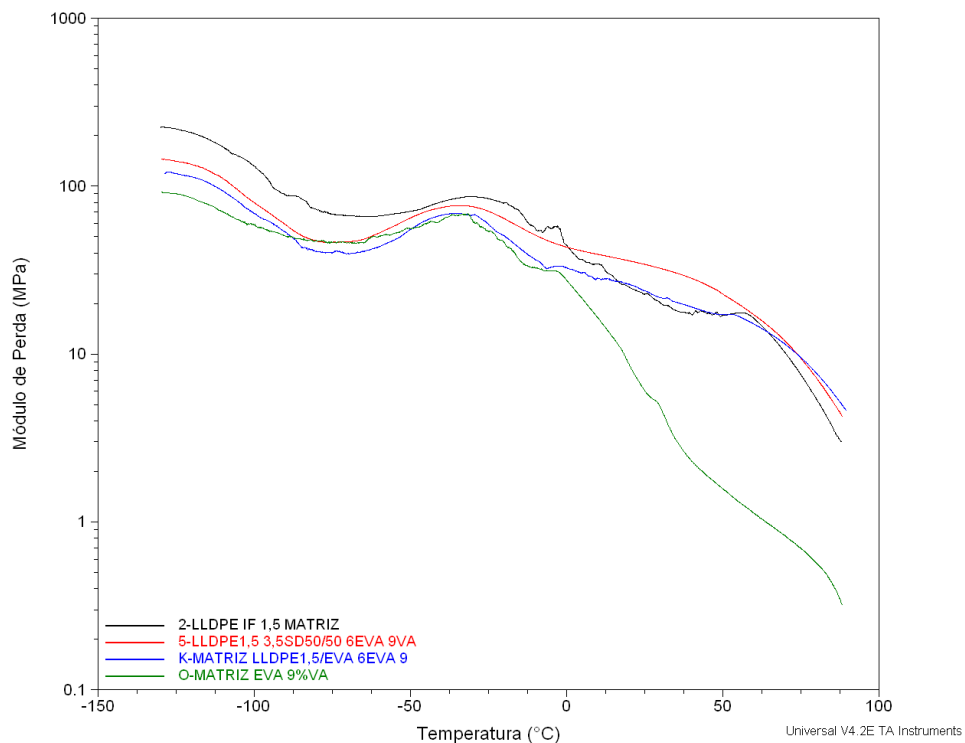


Figura C.29 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

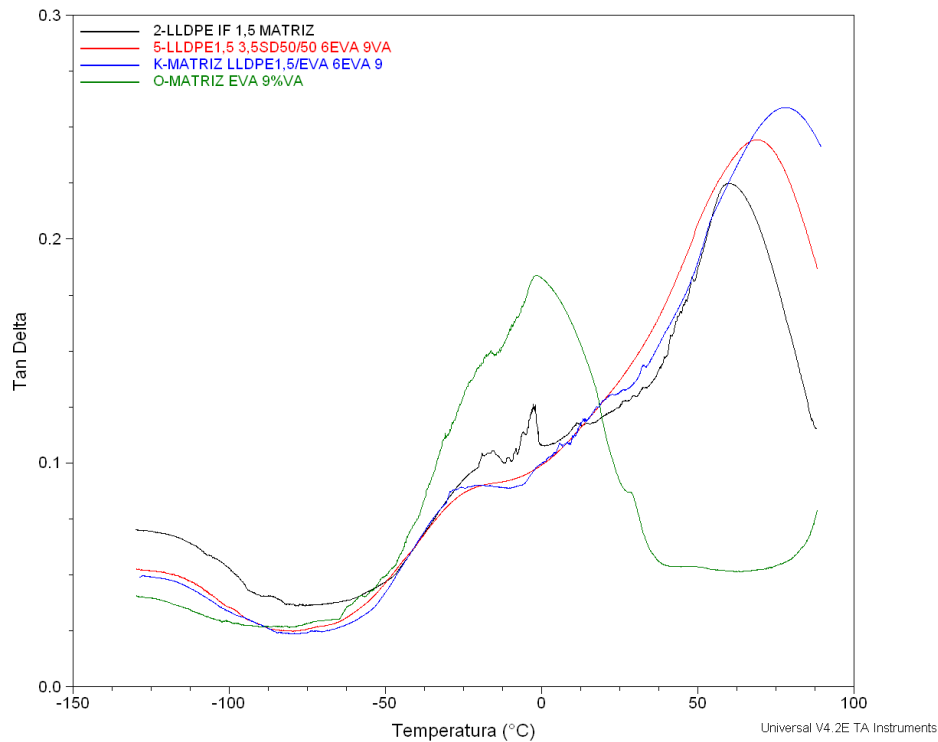


Figura C.30 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de *spray drying* de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA 8,5%VA.

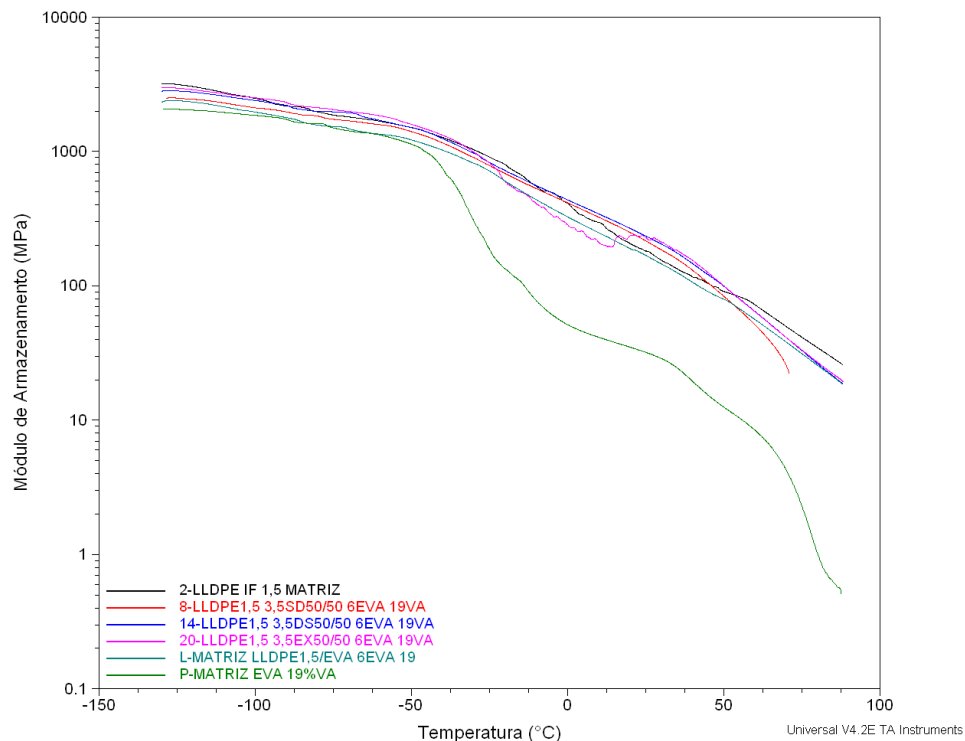


Figura C.31 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

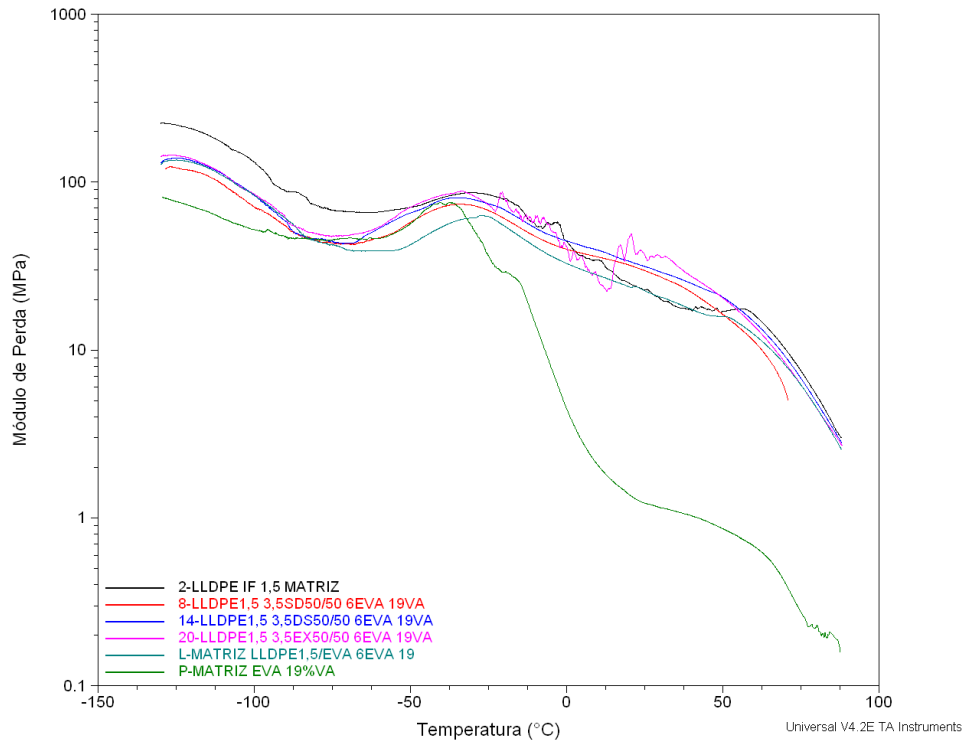


Figura C.32 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e estrusora.

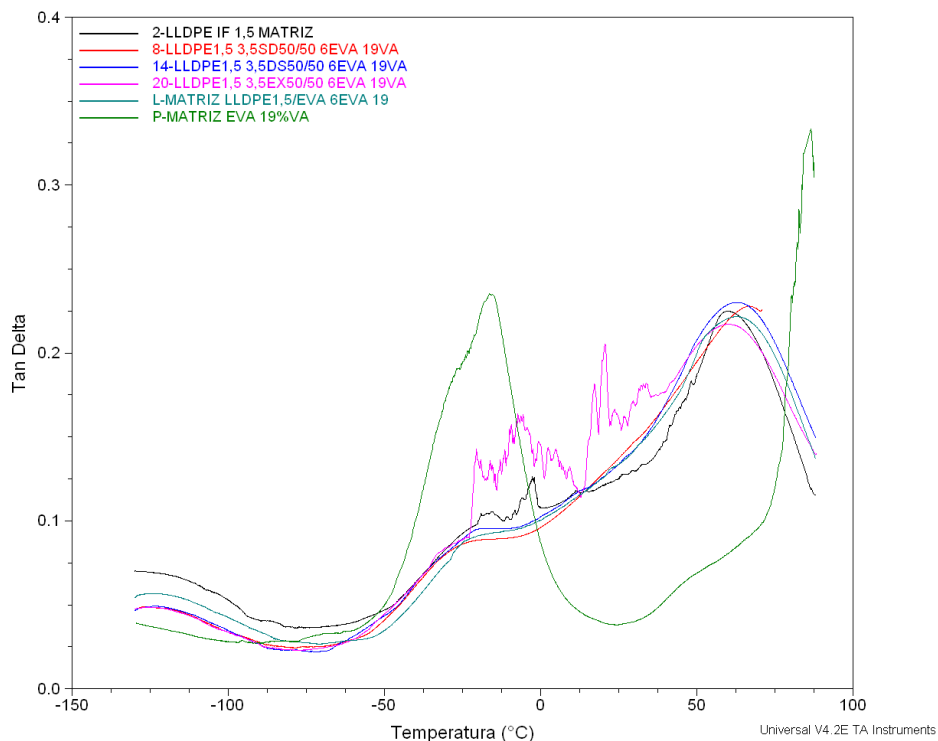


Figura C.33 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (19%VA) via *spray drying*, Drais e estrusora.

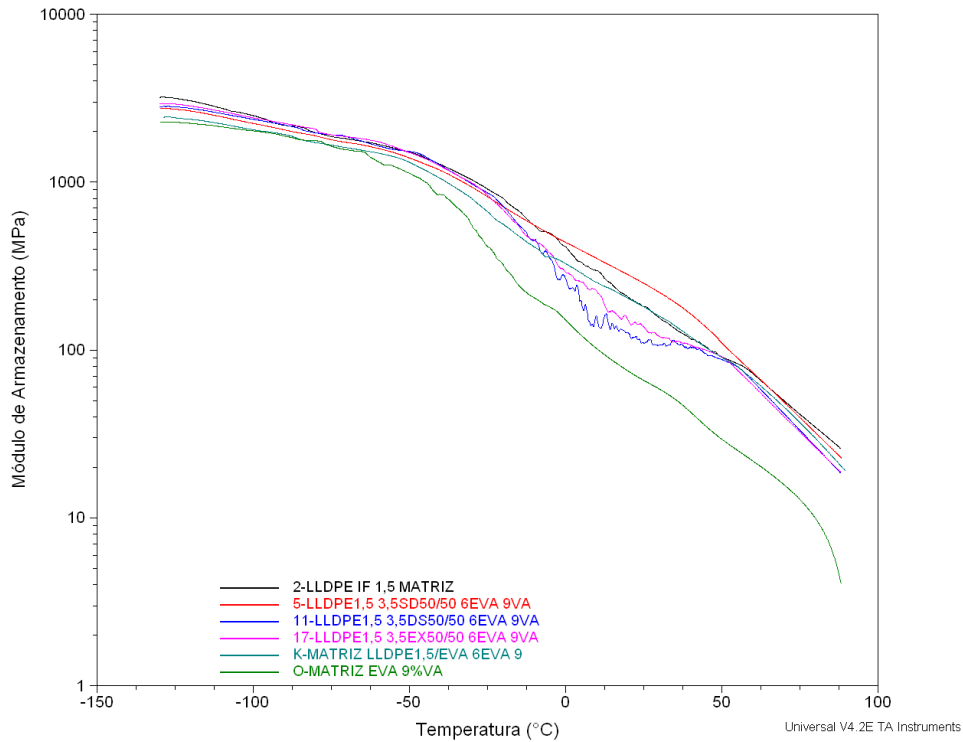


Figura C.34 Módulo de armazenamento (E') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

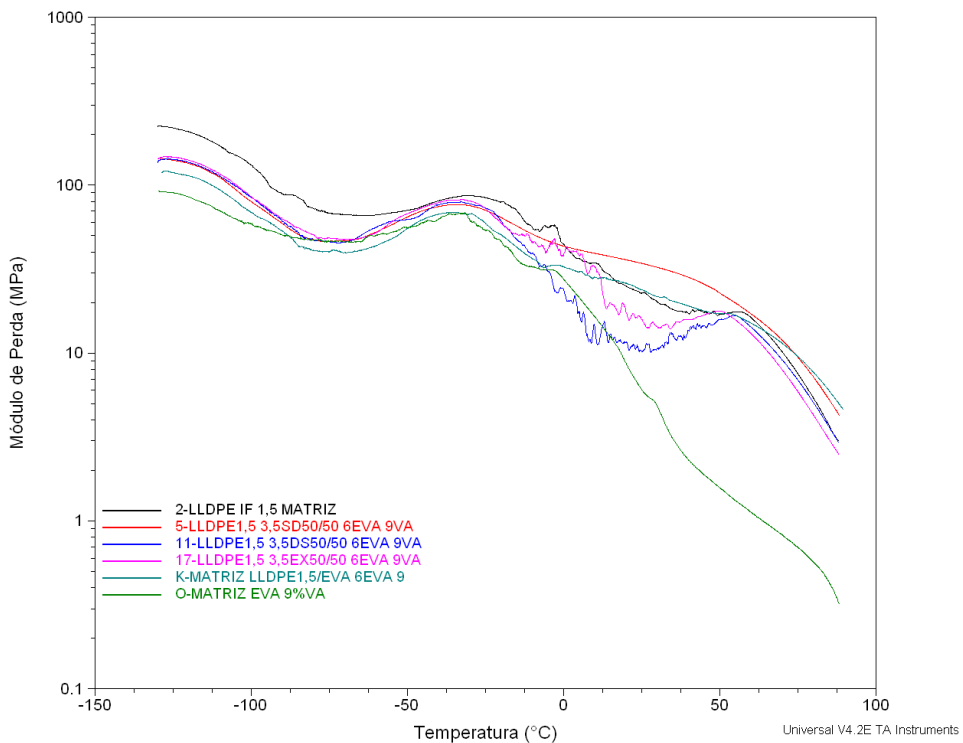


Figura C.35 Módulo de perda (E'') obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

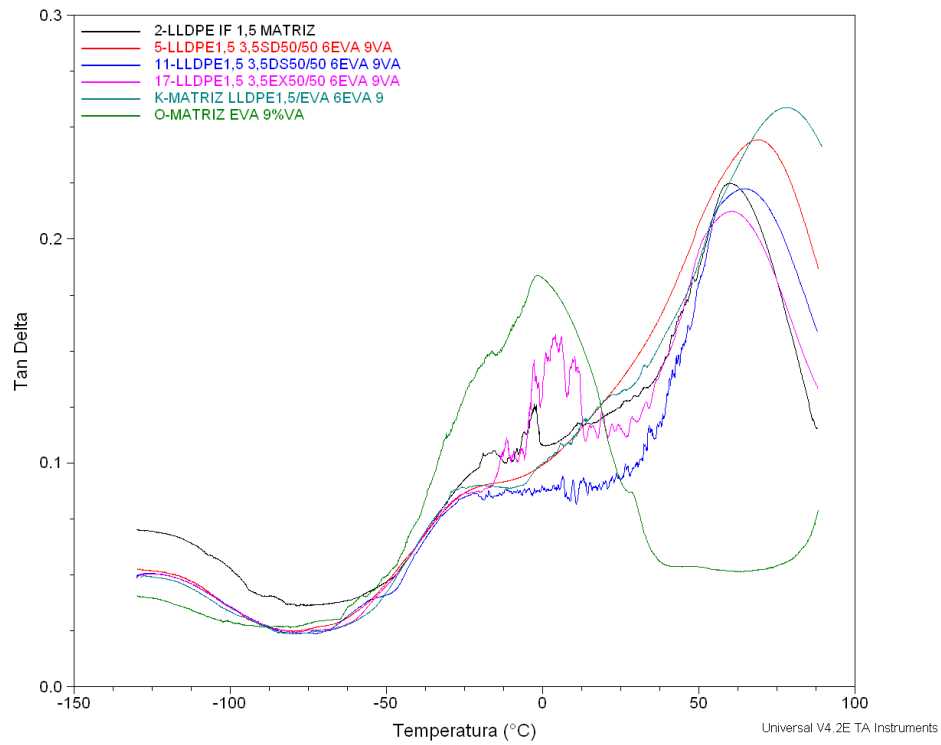


Figura C.36 Tan delta ($\tan\delta$) obtido por análise dinâmico-mecânica dos filmes de nanocompósito de LLDPE (IF 1,5) com 3,5%MMT (master 50/50) com EVA (8,5%VA) via *spray drying*, Drais e extrusora.

Apêndice D - Referente ao item 4.15 do capítulo 4 (Etapa 3B - Microscopia ótica confocal de varredura a laser)

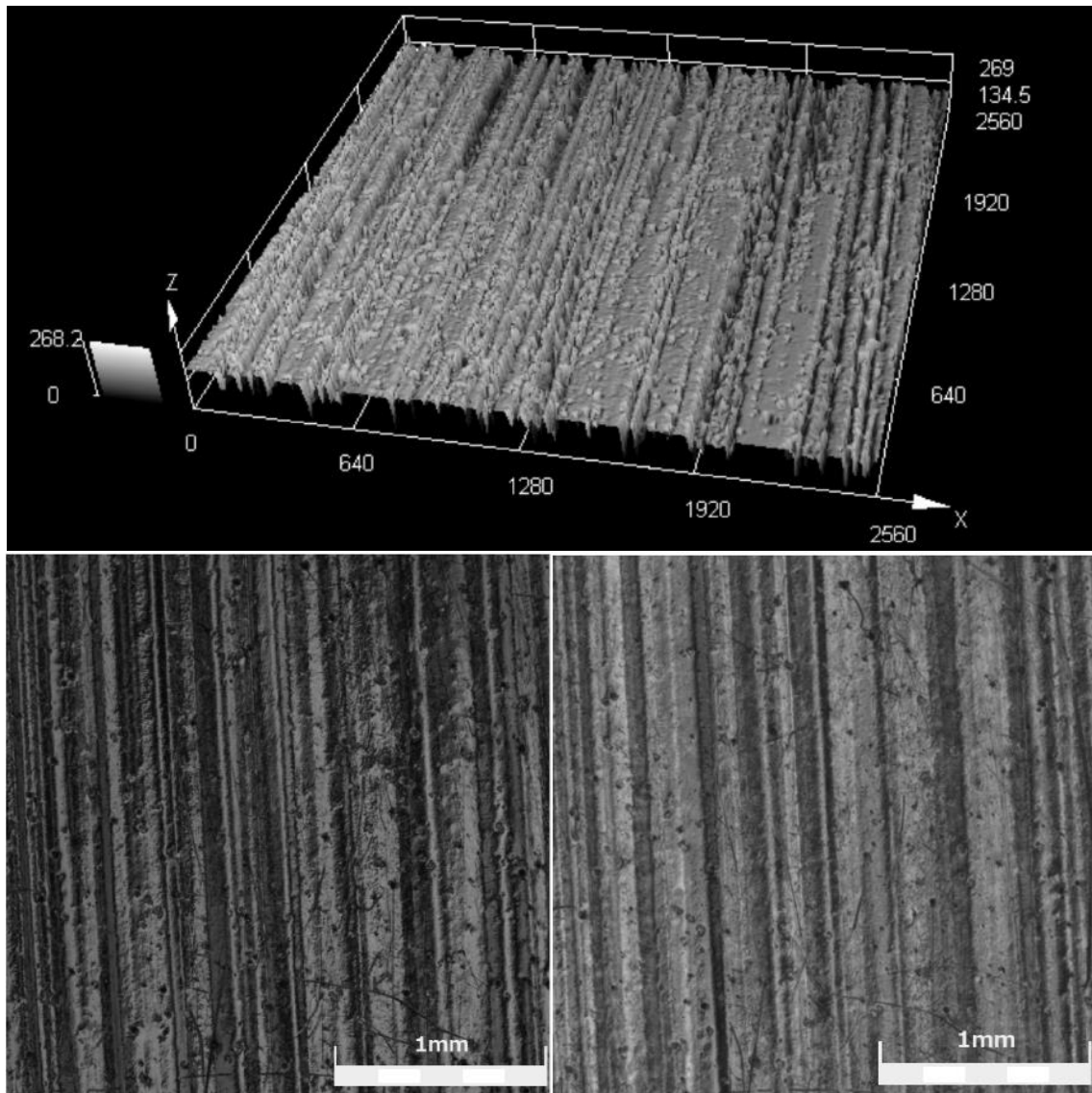


Figura D.1 Micrografia (Confocal) da amostra 1 de LLDPE (MFI 0,7) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

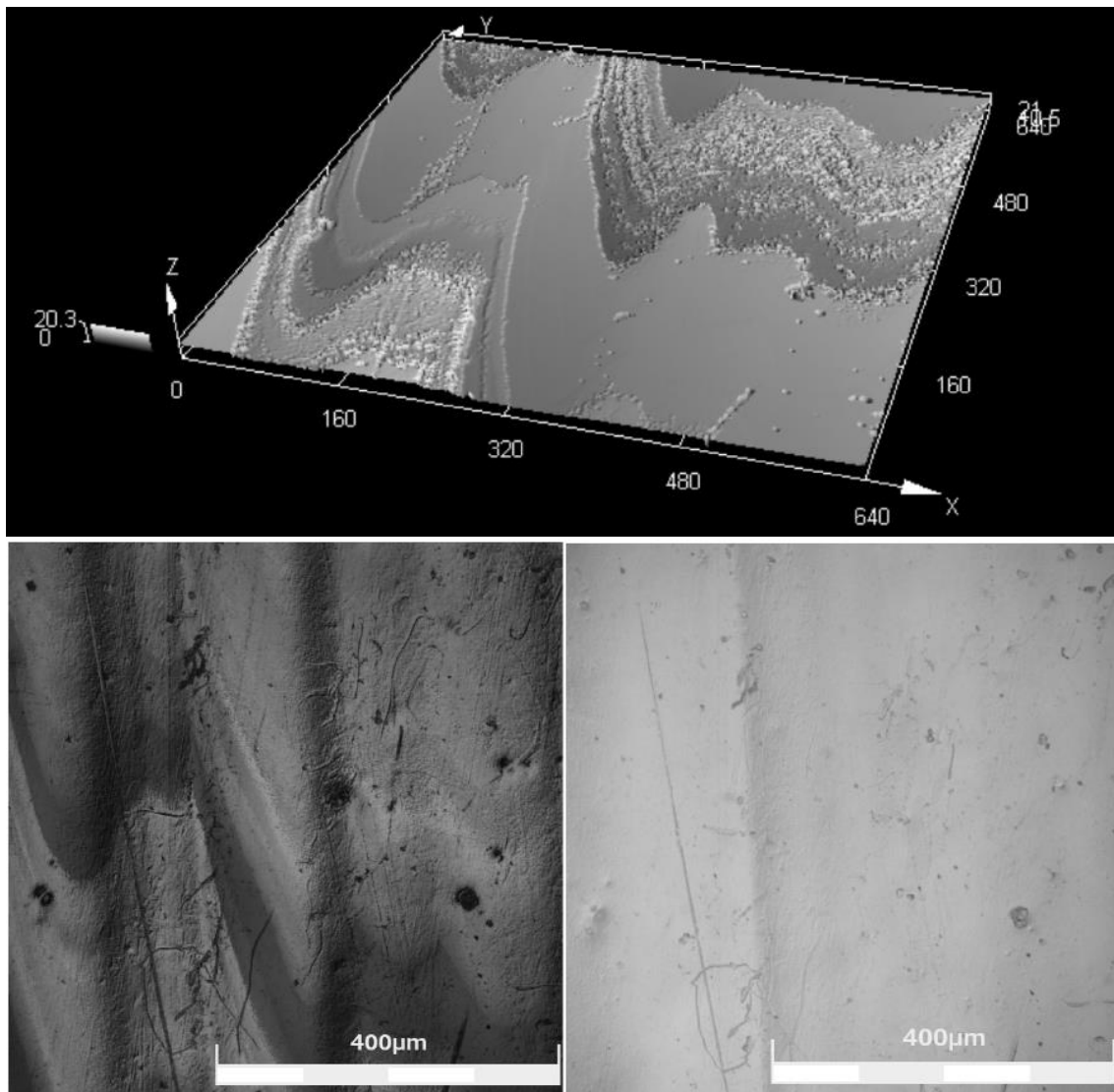


Figura D.2 Micrografia (Confocal) da amostra 1 de LLDPE (MFI 0,7) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

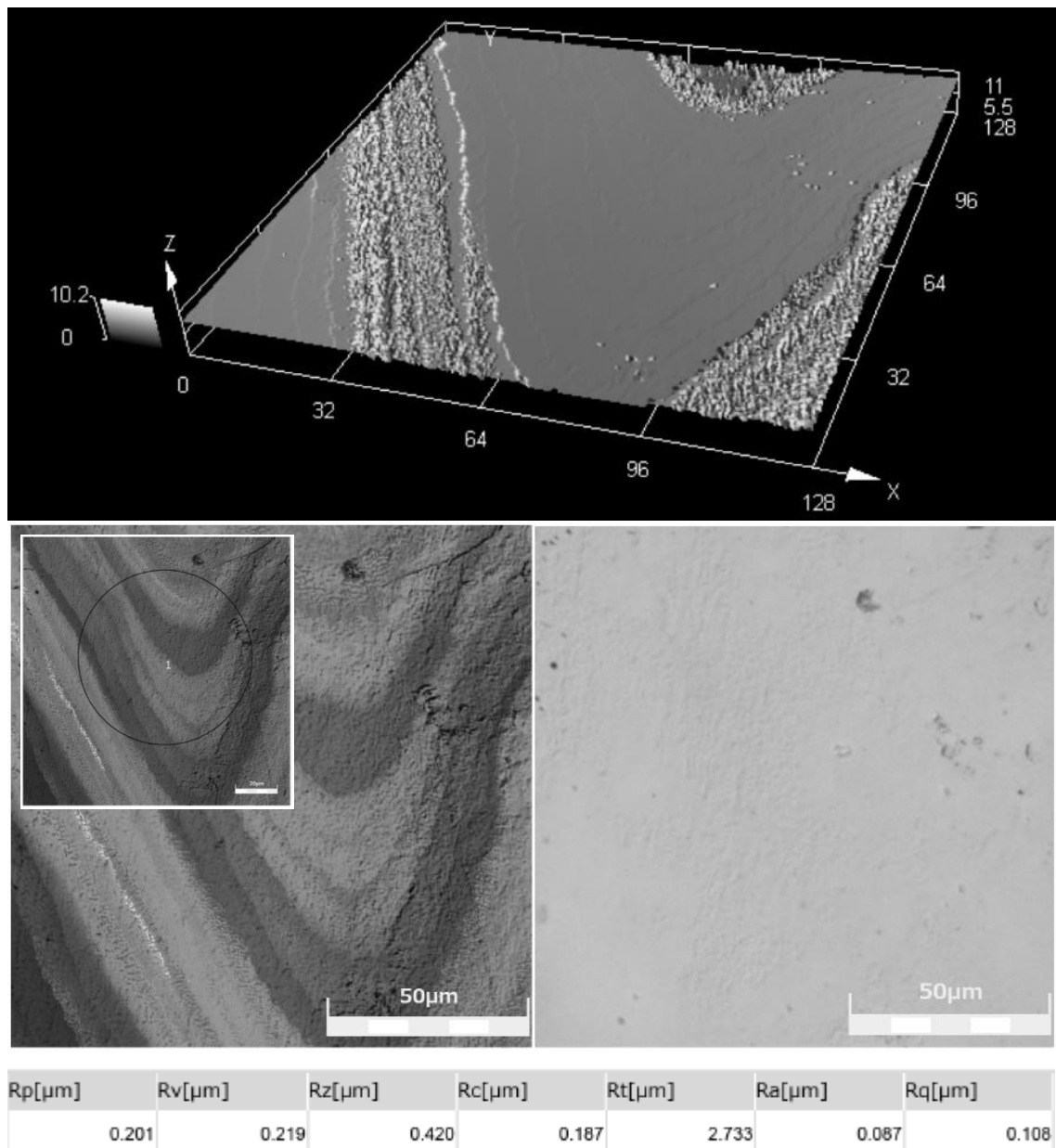


Figura D.3 Micrografia (Confocal) da amostra 1 de LLDPE (MFI 0,7) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

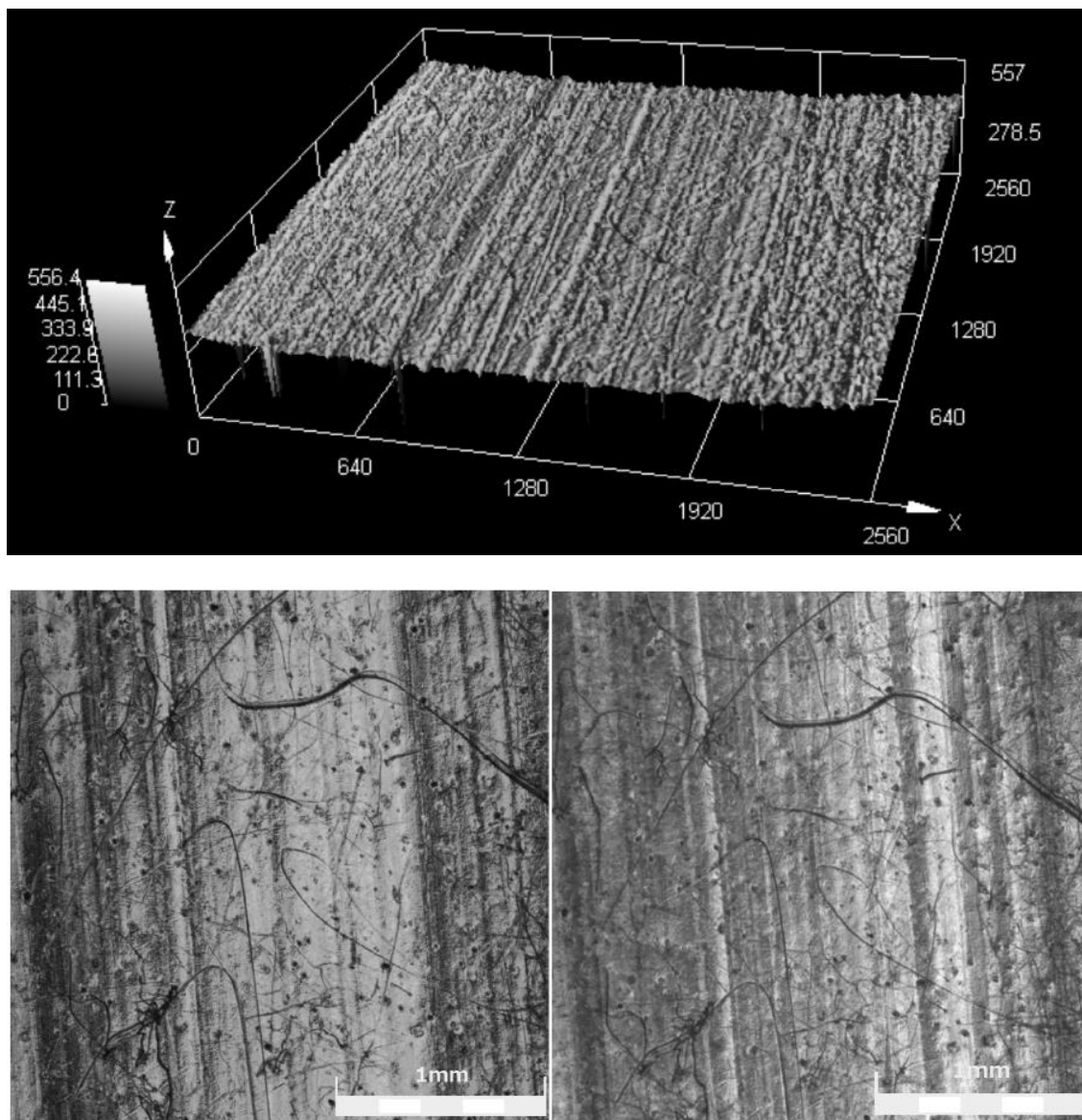


Figura D.4 Micrografia (Confocal) da amostra 2 de LLDPE (MFI 1,5) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

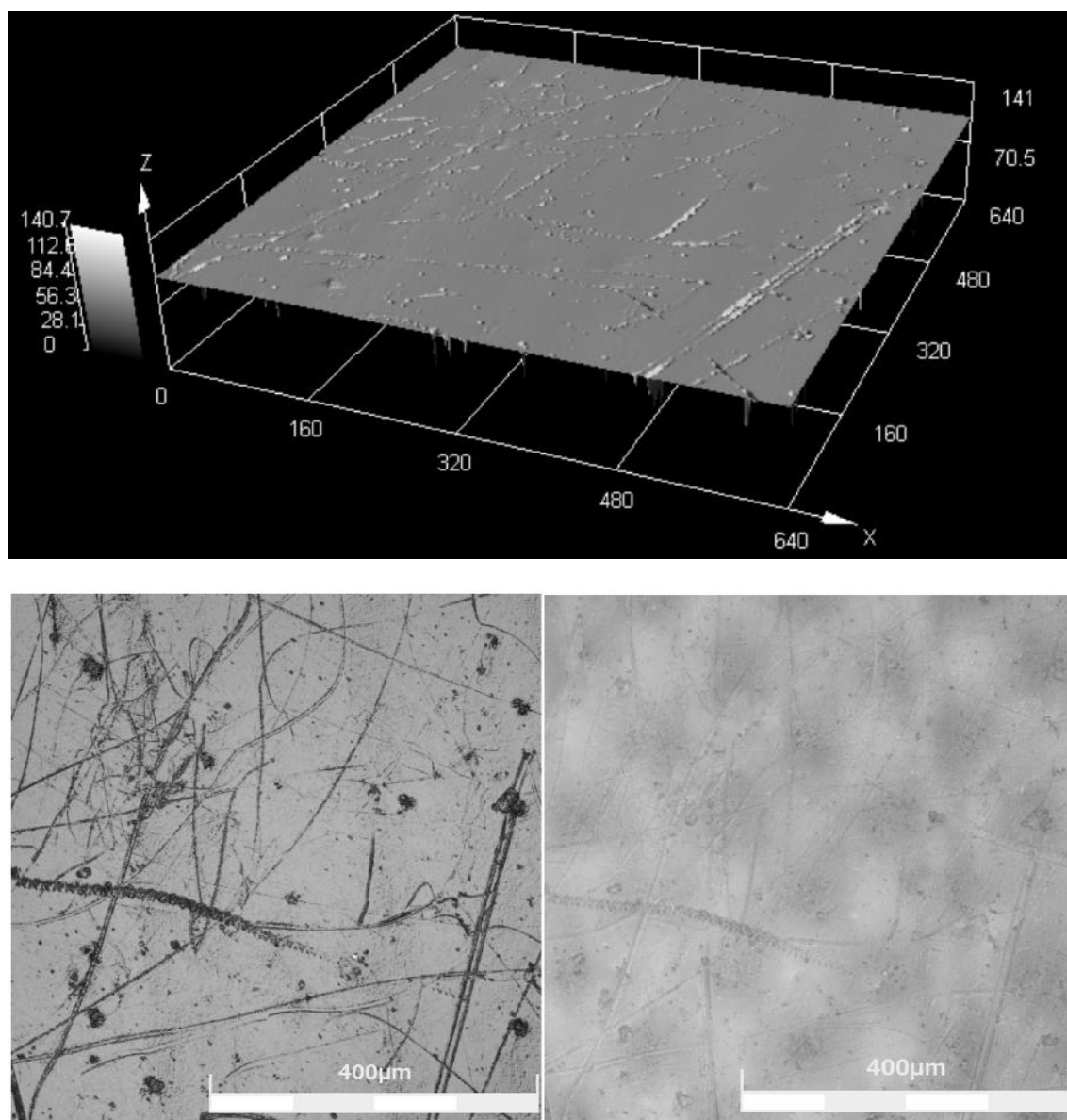
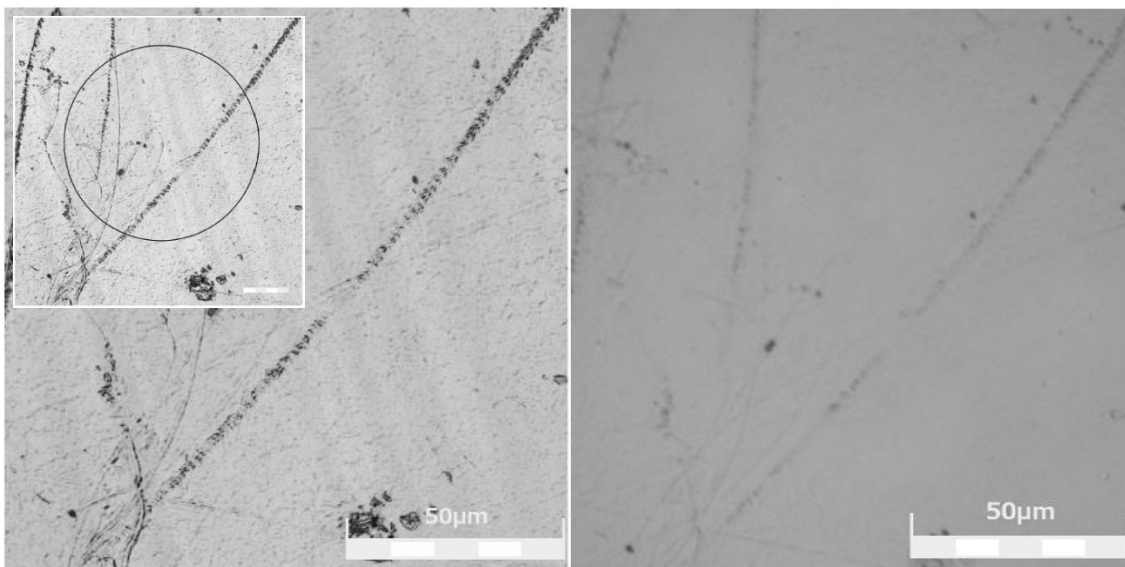
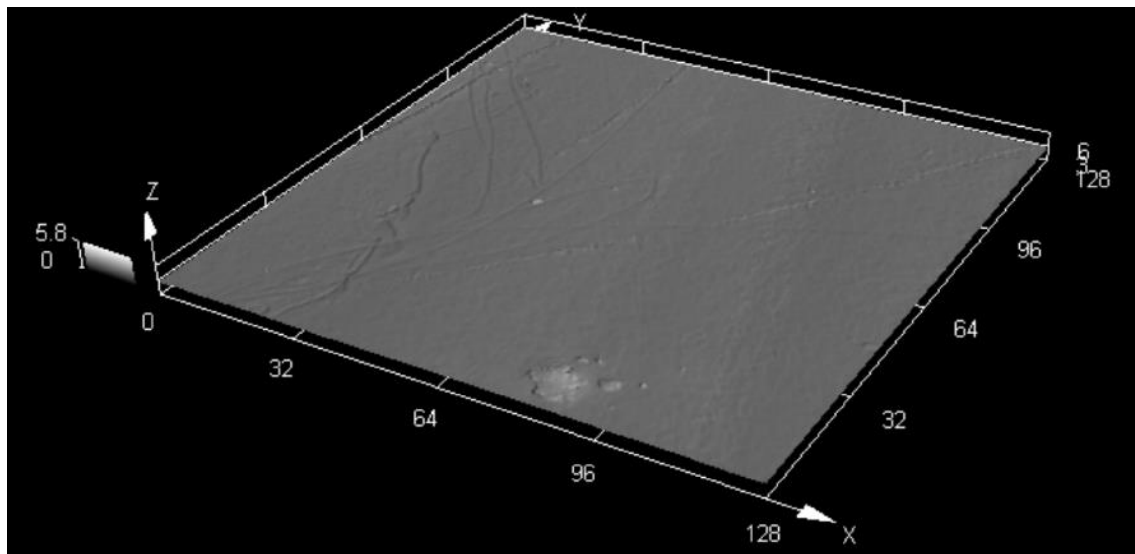


Figura D.5 Micrografia (Confocal) da amostra 2 de LLDPE (MFI 1,5) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.021	0.021	0.042	0.028	0.094	0.008	0.010

Figura D.6 Micrografia (Confocal) da amostra 2 de LLDPE LF0720 (MFI 1,5) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

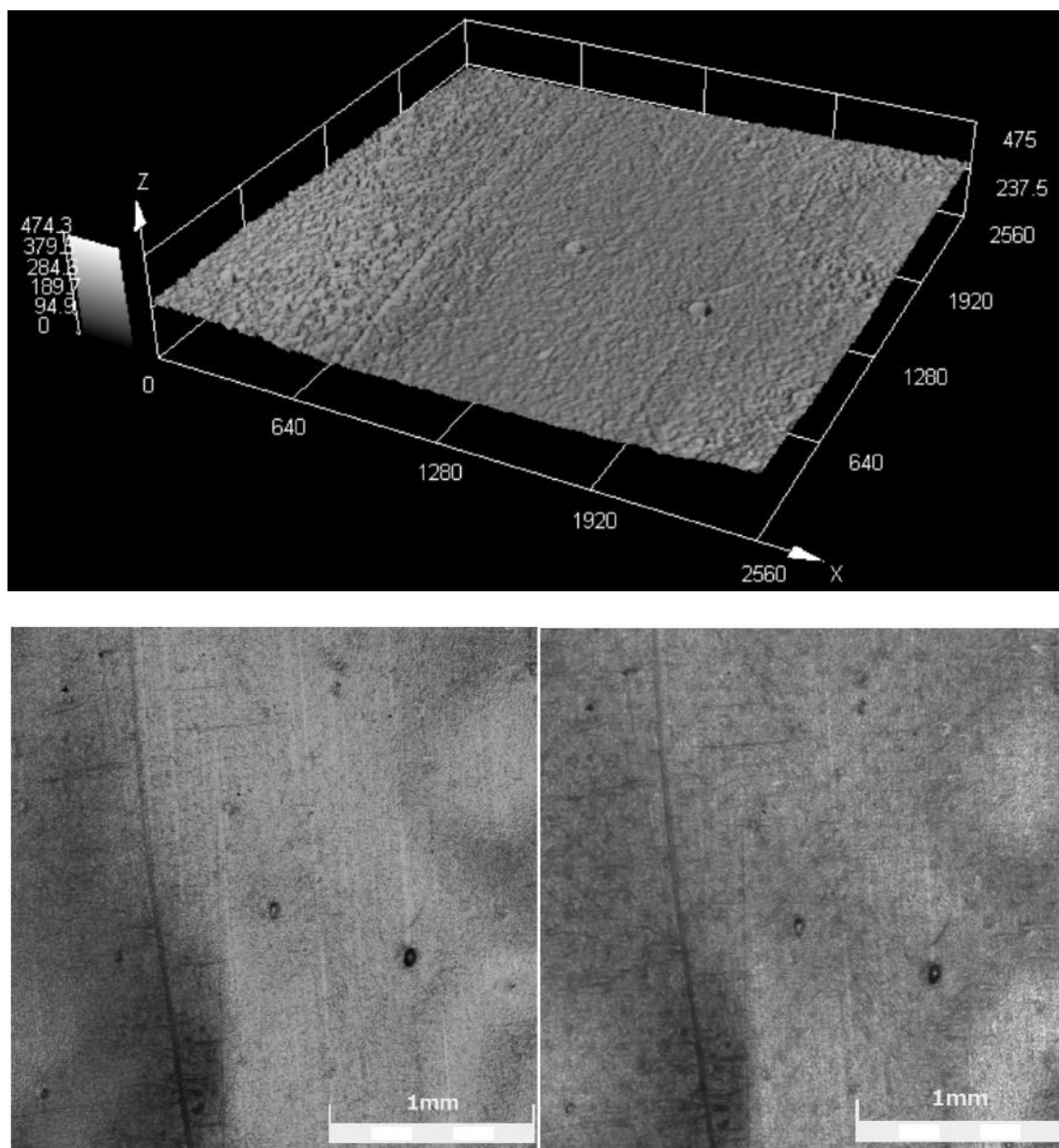


Figura D.7 Micrografia (Confocal) da amostra 3 de LLDPE (MFI 29) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

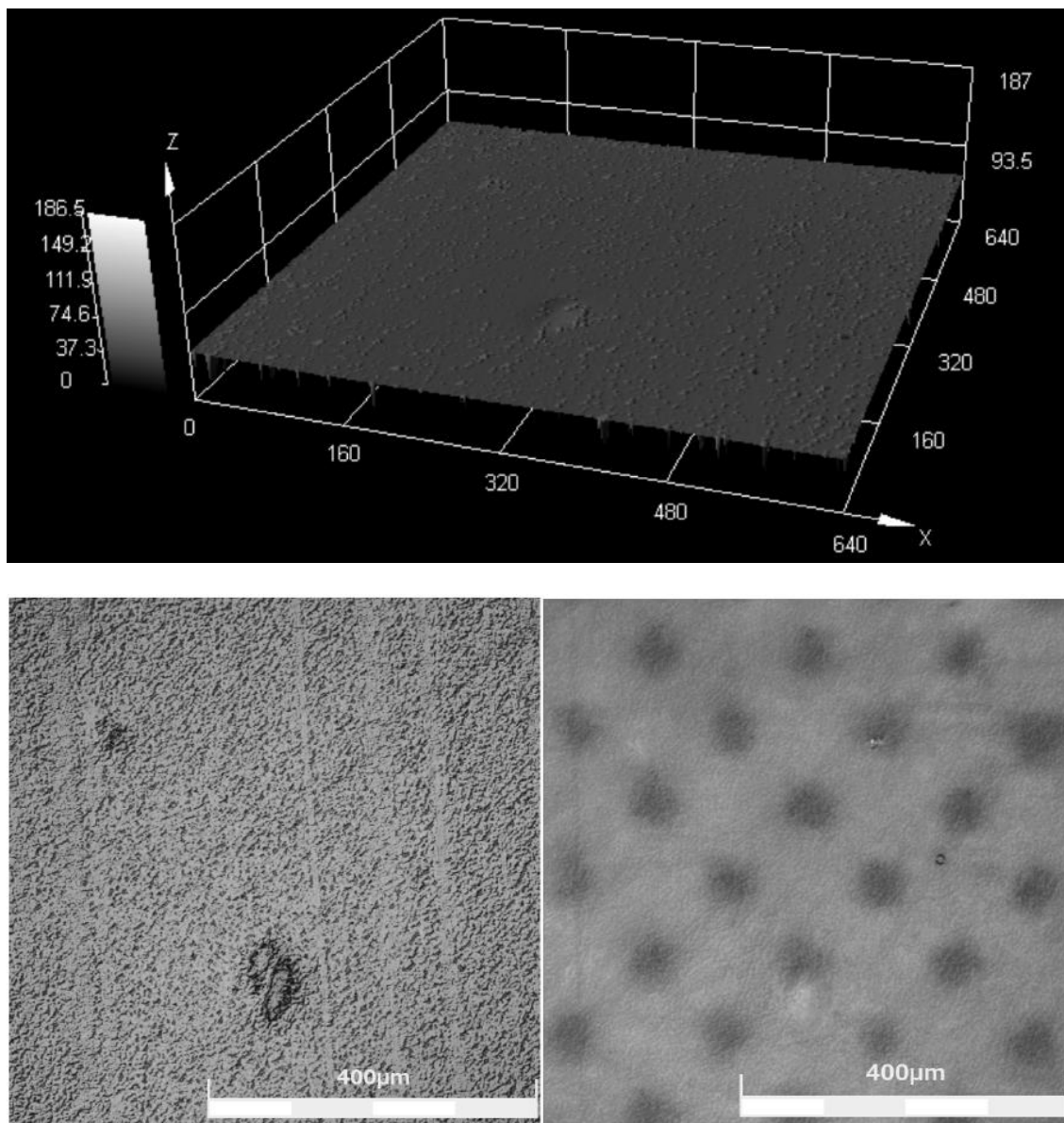


Figura D.8 Micrografia (Confocal) da amostra 3 de LLDPE (MFI 29) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

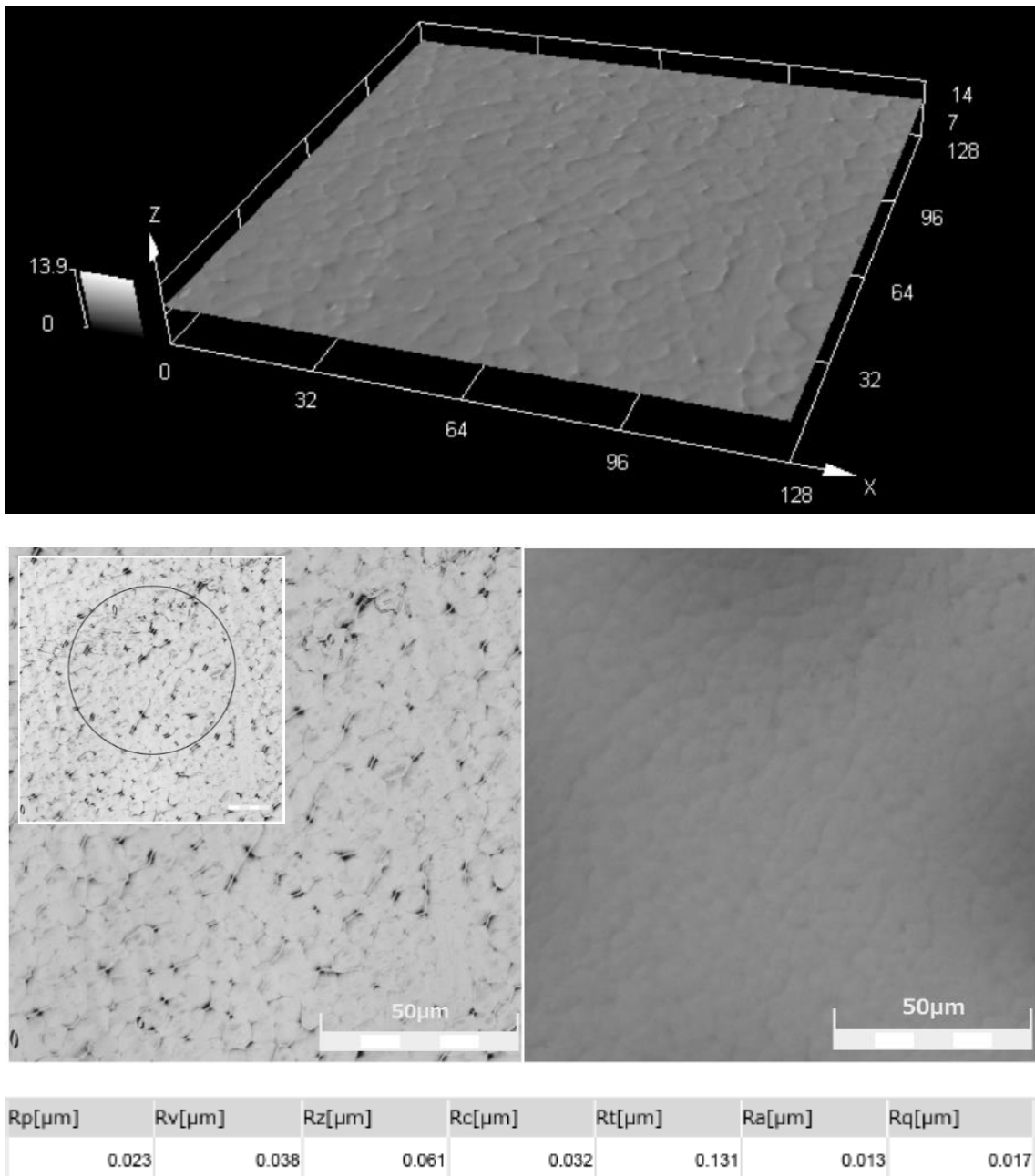


Figura D.9 Micrografia (Confocal) da amostra 3 de LLDPE (MFI 29) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

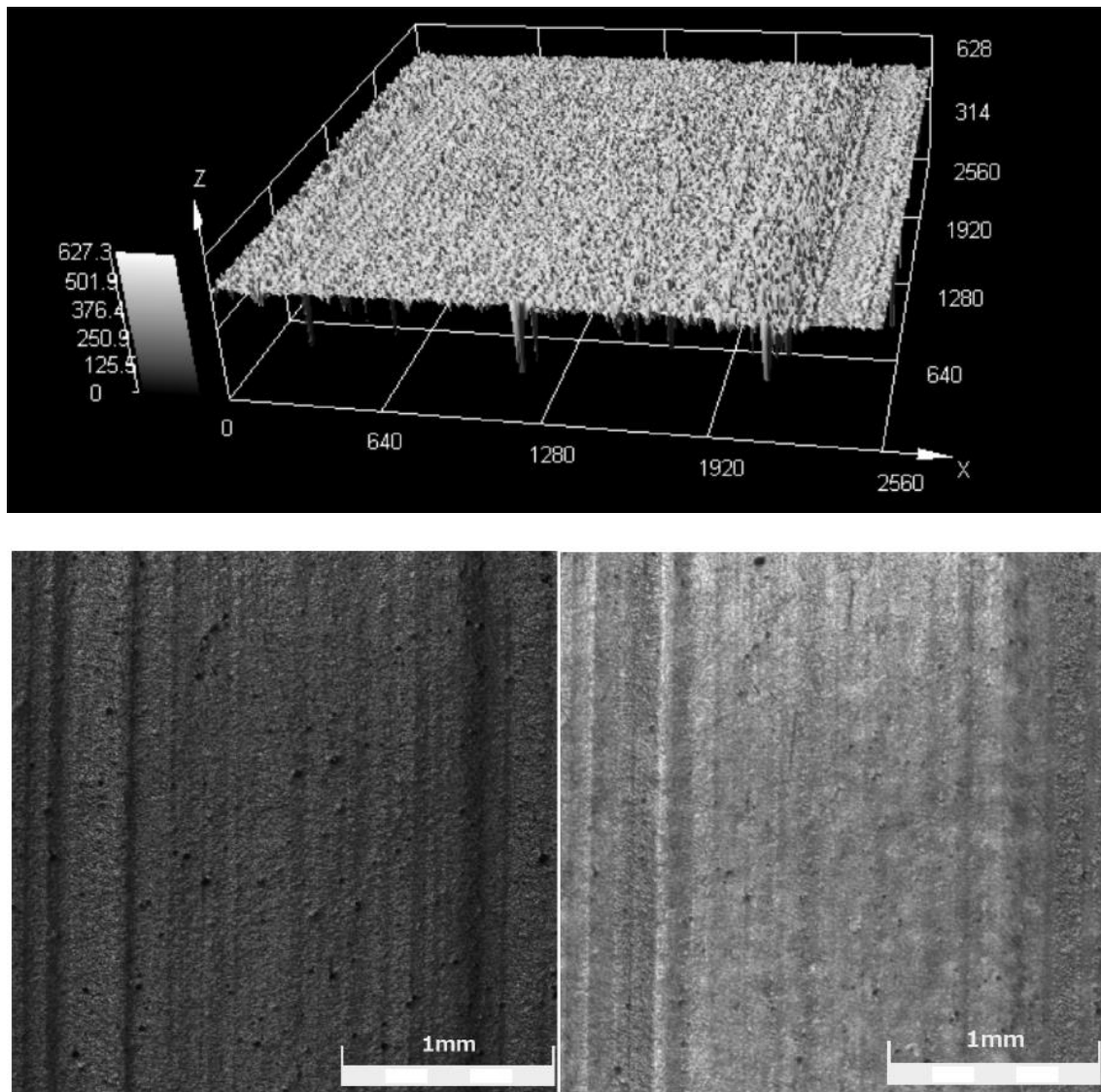


Figura D.10 Micrografia (Confocal) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

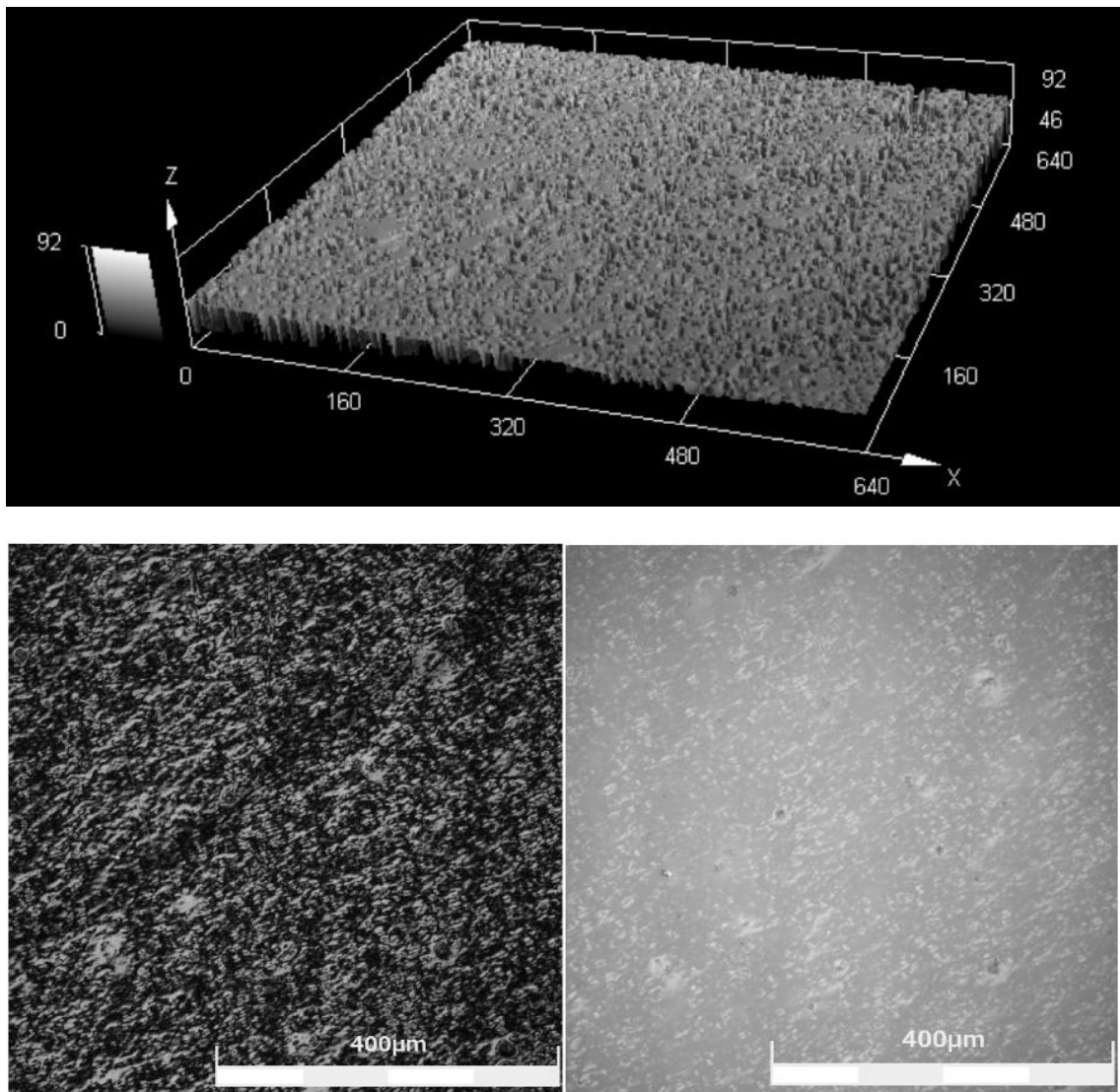
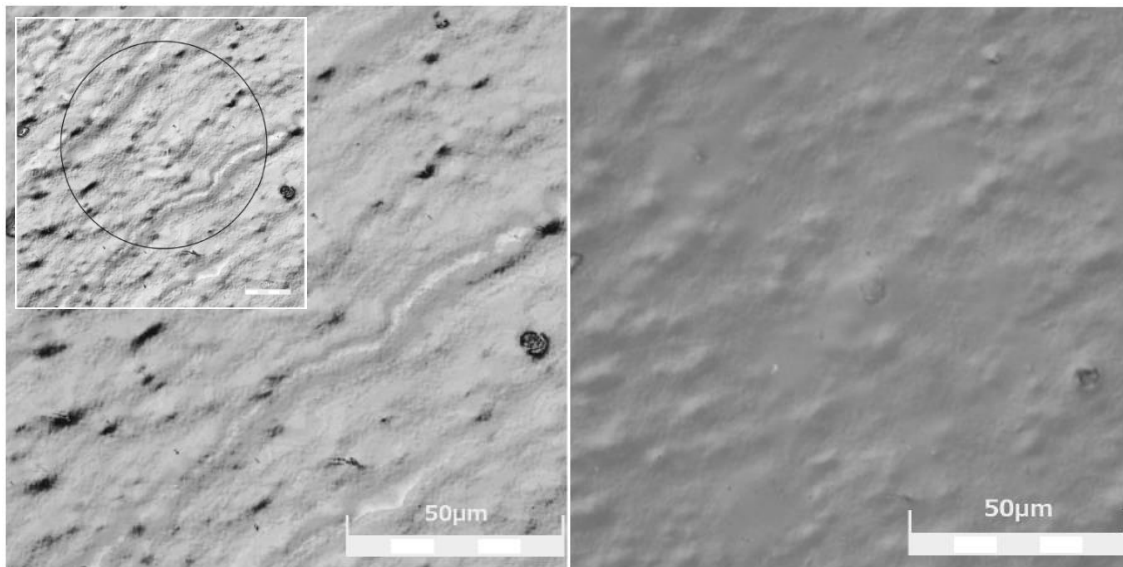
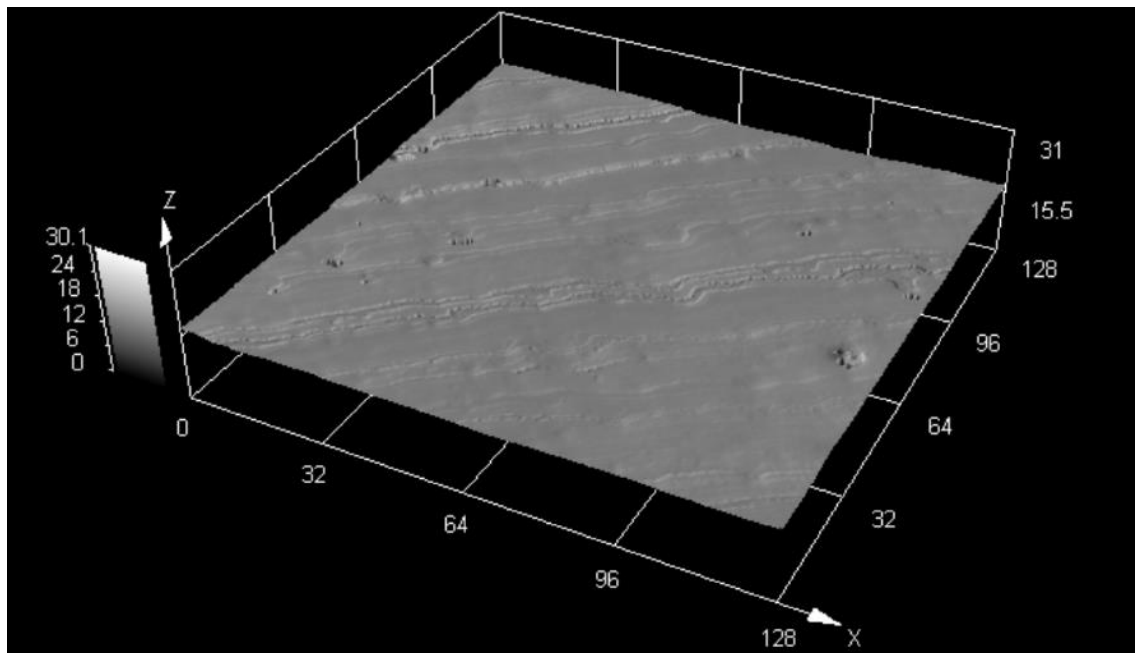


Figura D.11 Micrografia (Confocal) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.059	0.053	0.112	0.054	0.316	0.023	0.029

Figura D.12 Micrografia (Confocal) da amostra 4 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

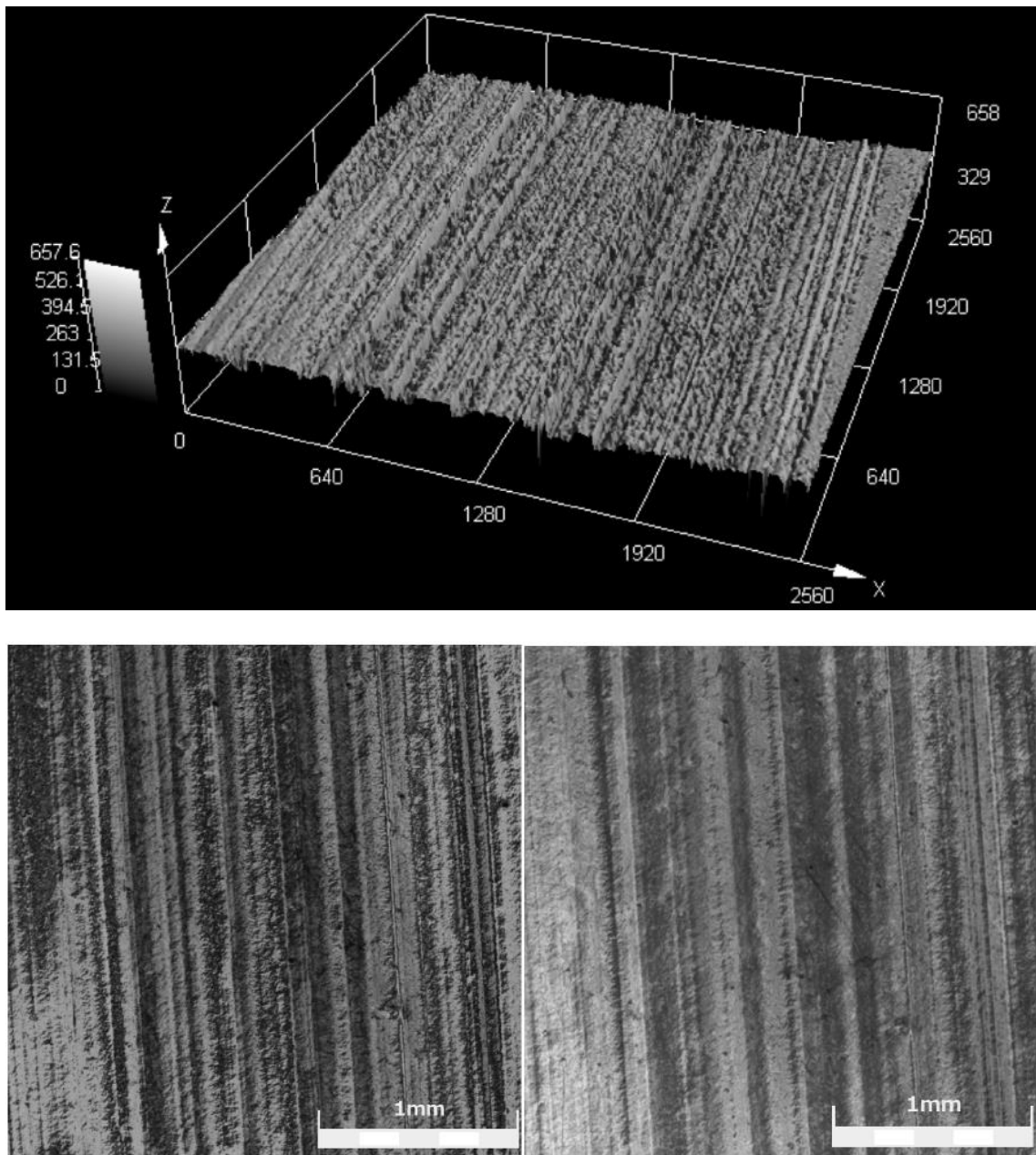


Figura D.13 Micrografia (Confocal) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

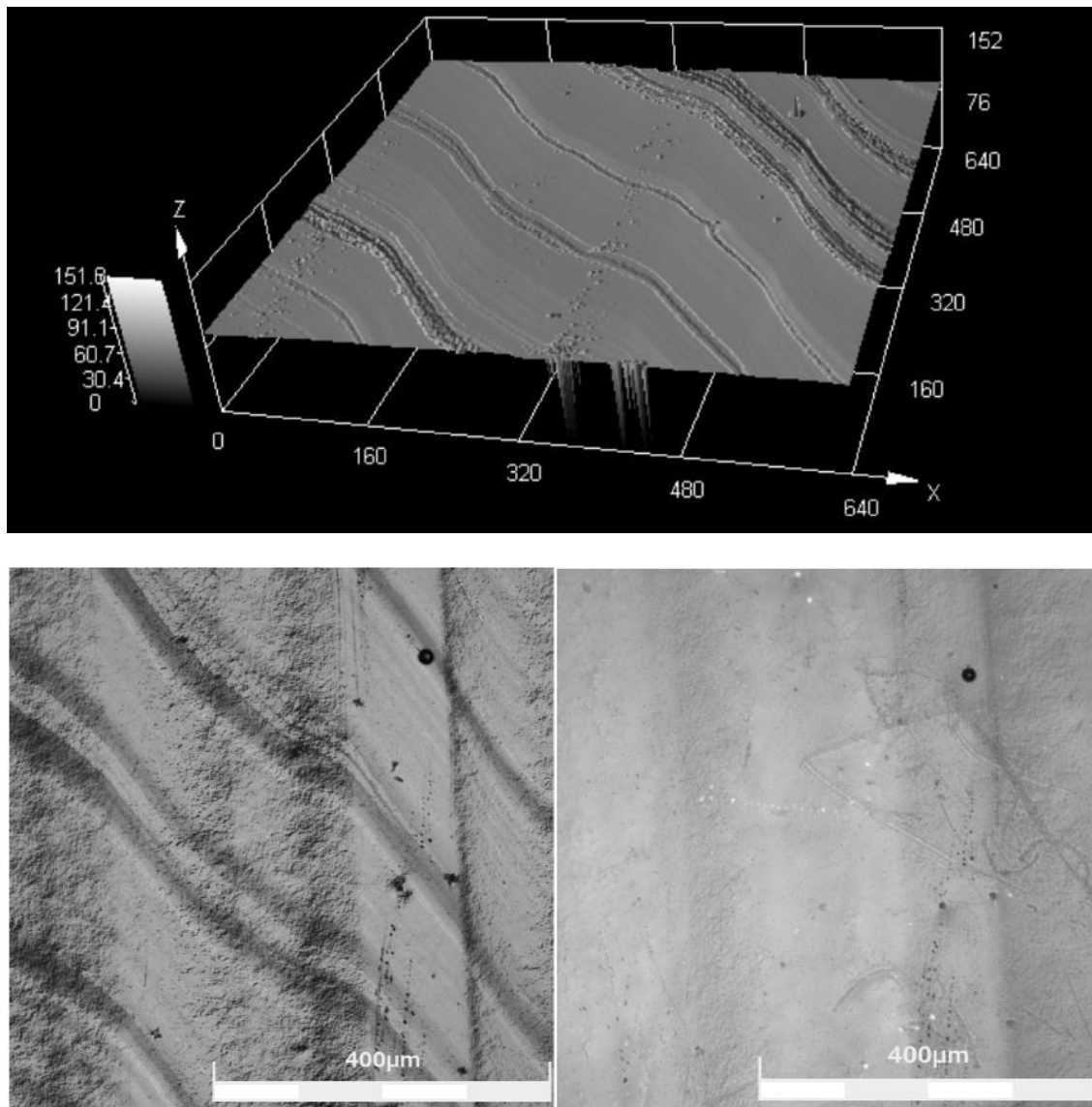
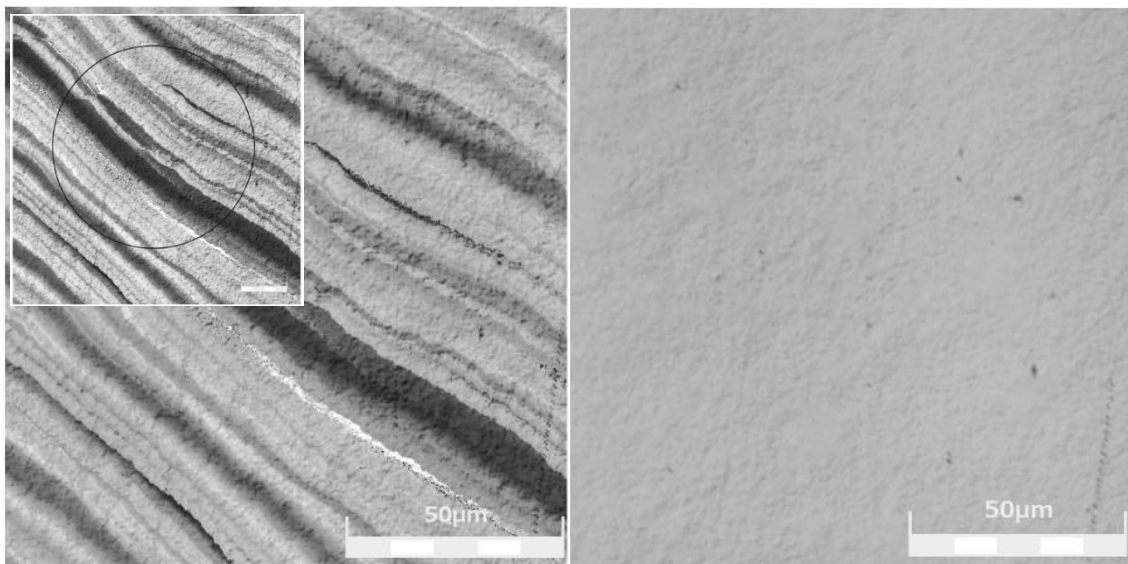
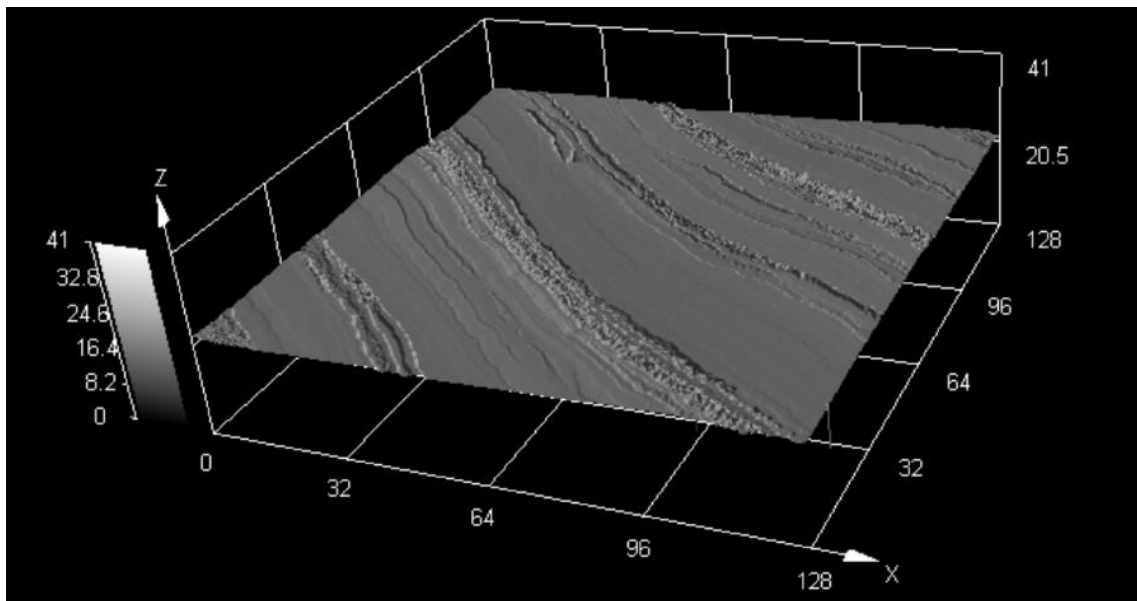


Figura D.14 Micrografia (Confocal) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.184	0.199	0.383	0.232	1.733	0.065	0.089

Figura D.15 Micrografia (Confocal) da amostra 5 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

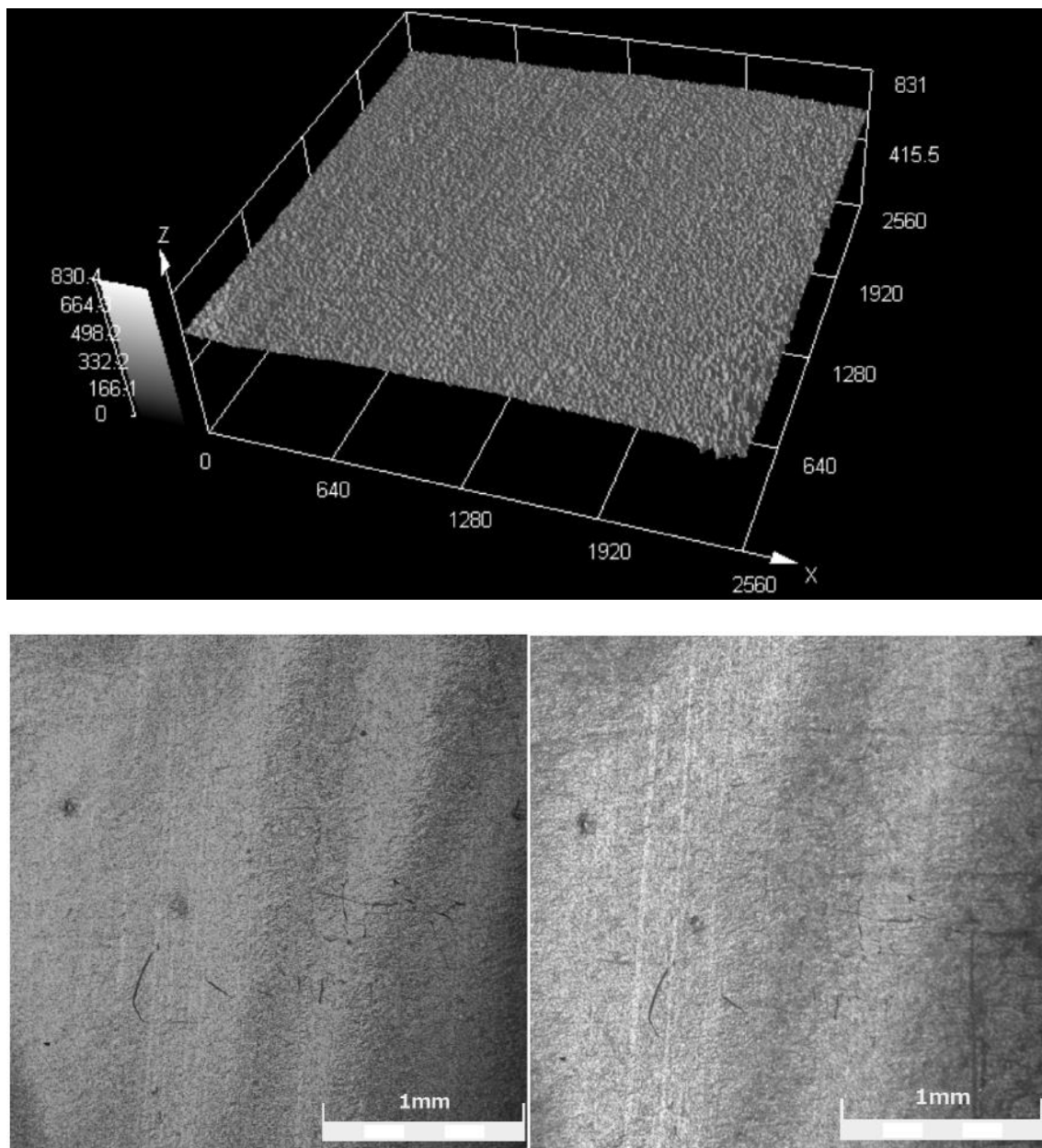


Figura D.16 Micrografia (Confocal) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

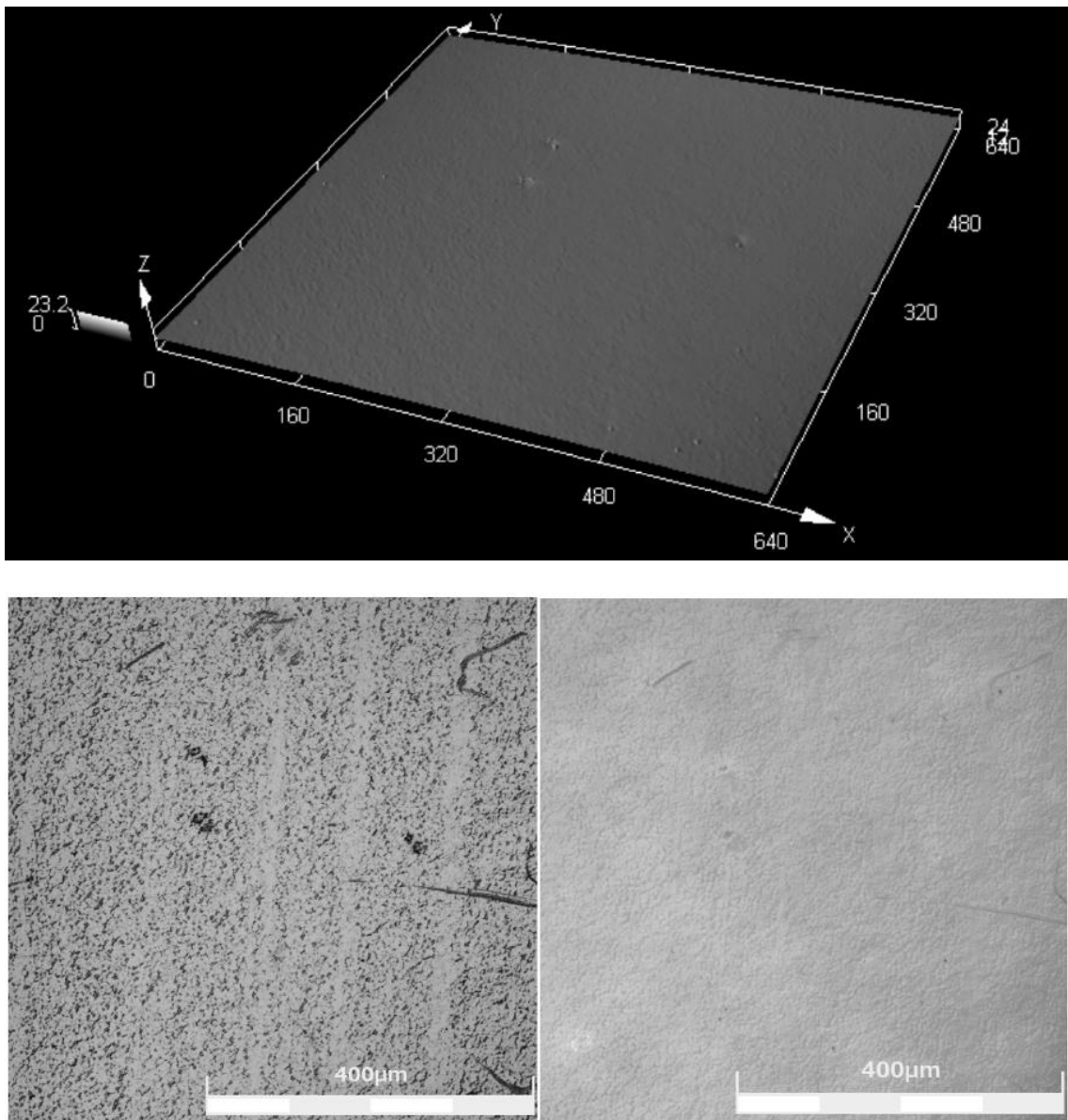
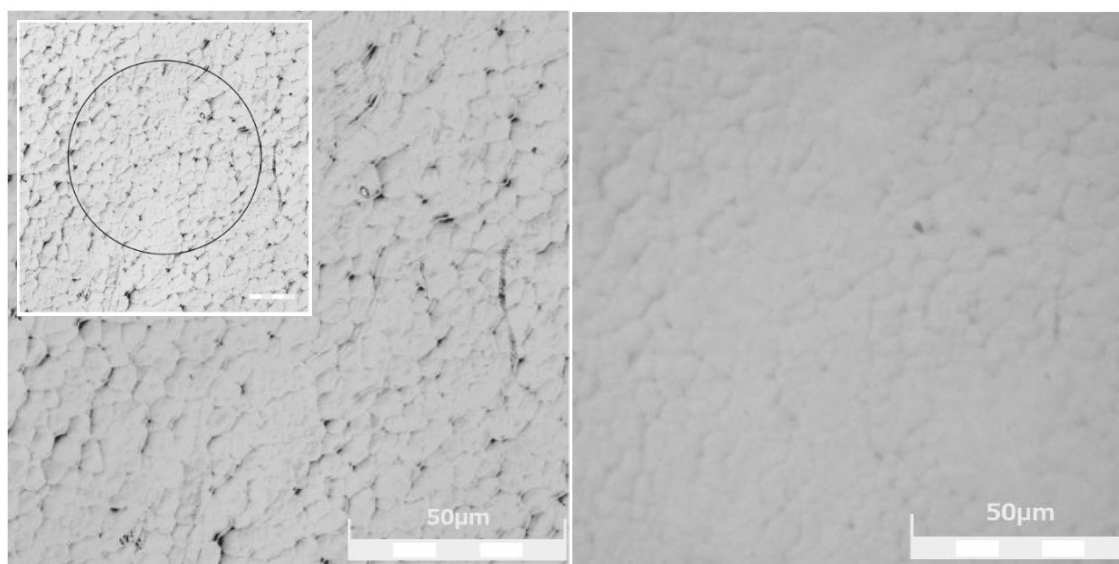
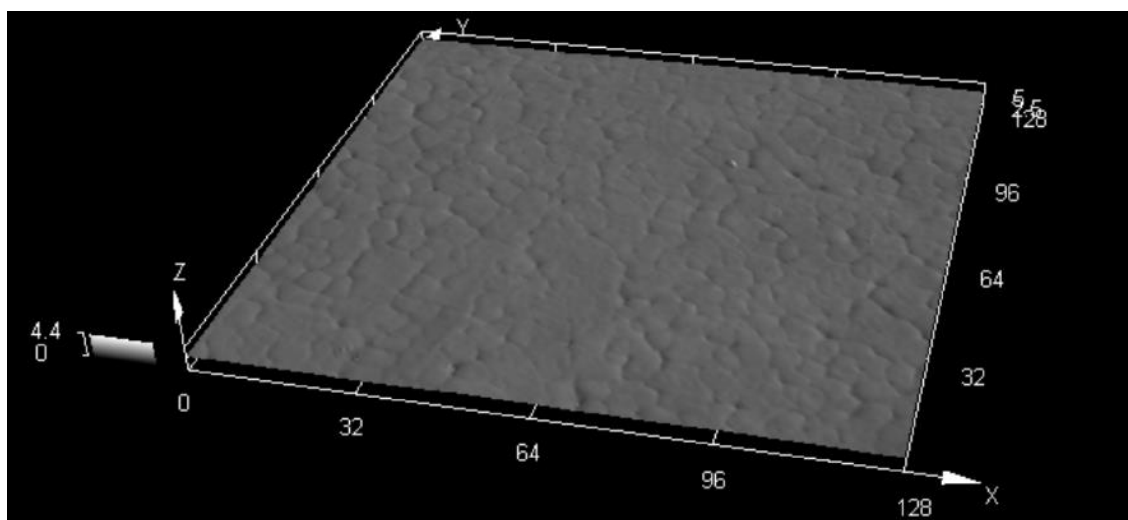


Figura D.17 Micrografia (Confocal) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.026	0.037	0.063	0.038	0.185	0.015	0.018

Figura D.18 Micrografia (Confocal) da amostra 6 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

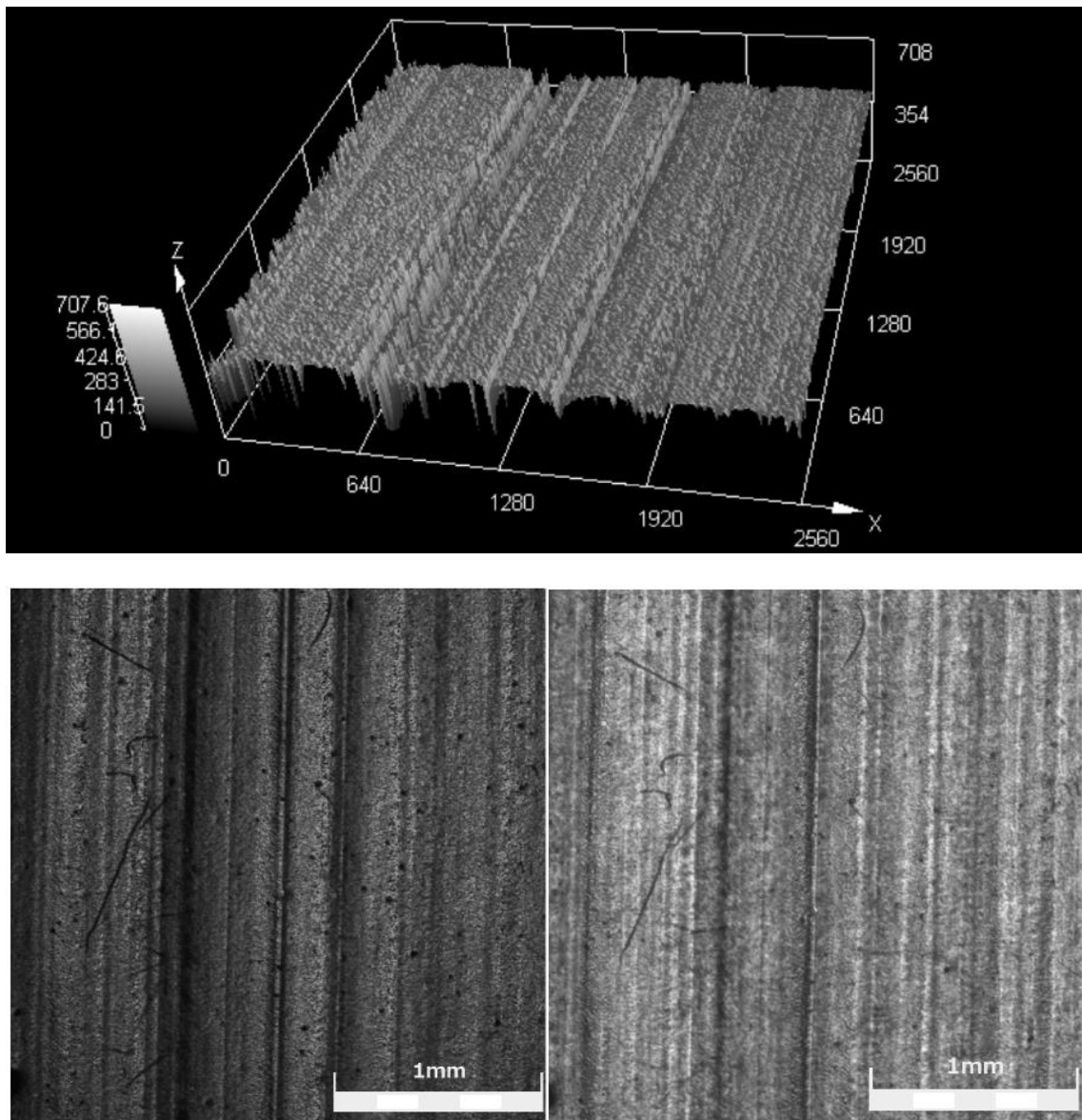


Figura D.19 Micrografia (Confocal) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

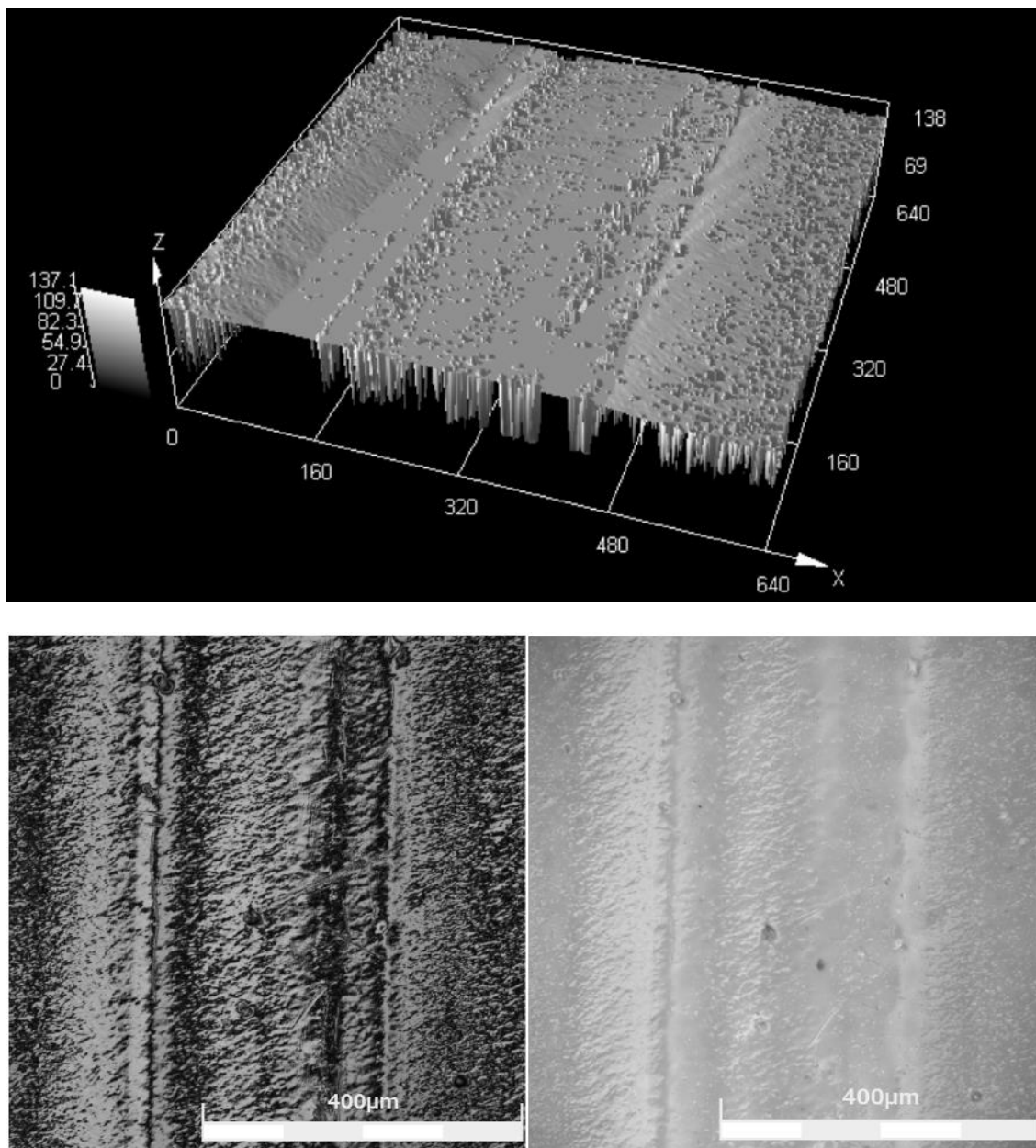
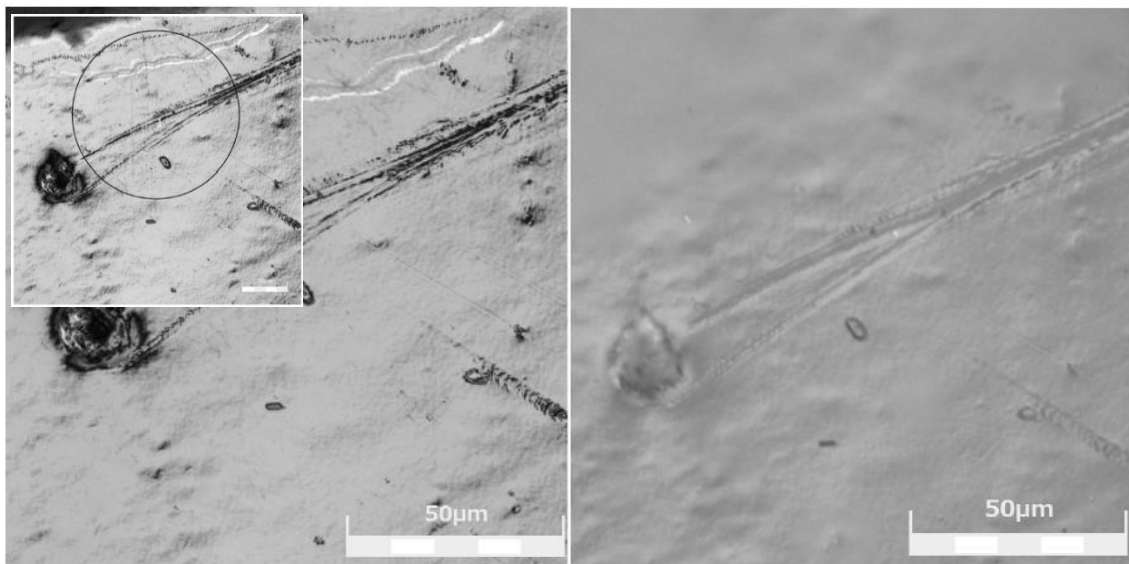
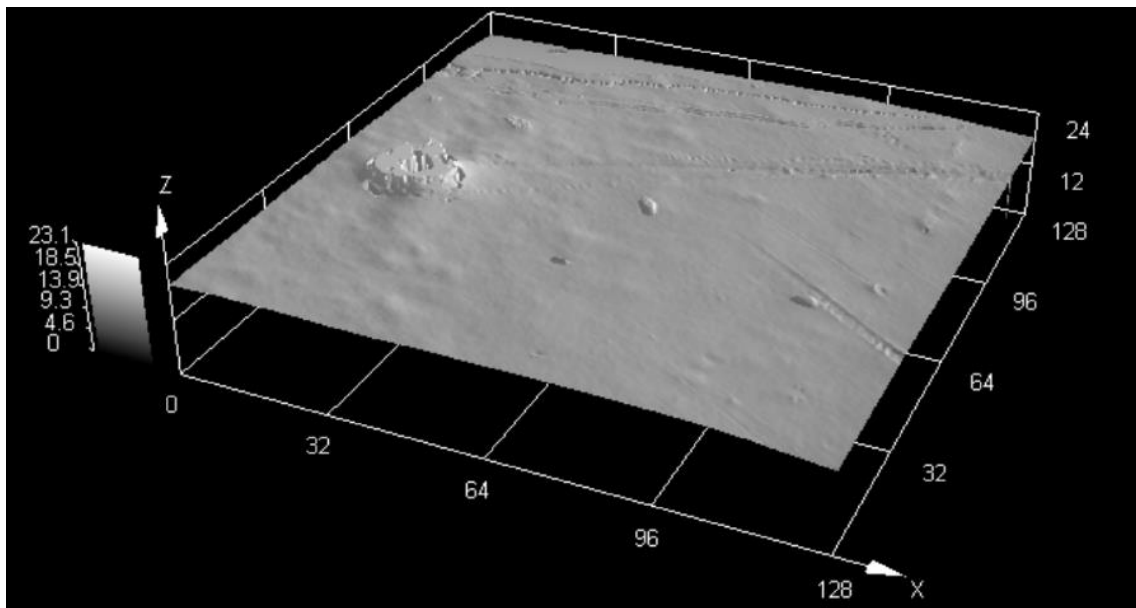


Figura D.20 Micrografia (Confocal) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
	0.067	0.198	0.265	0.014	4.495	0.029
						0.052

Figura D.21 Micrografia (Confocal) da amostra 7 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

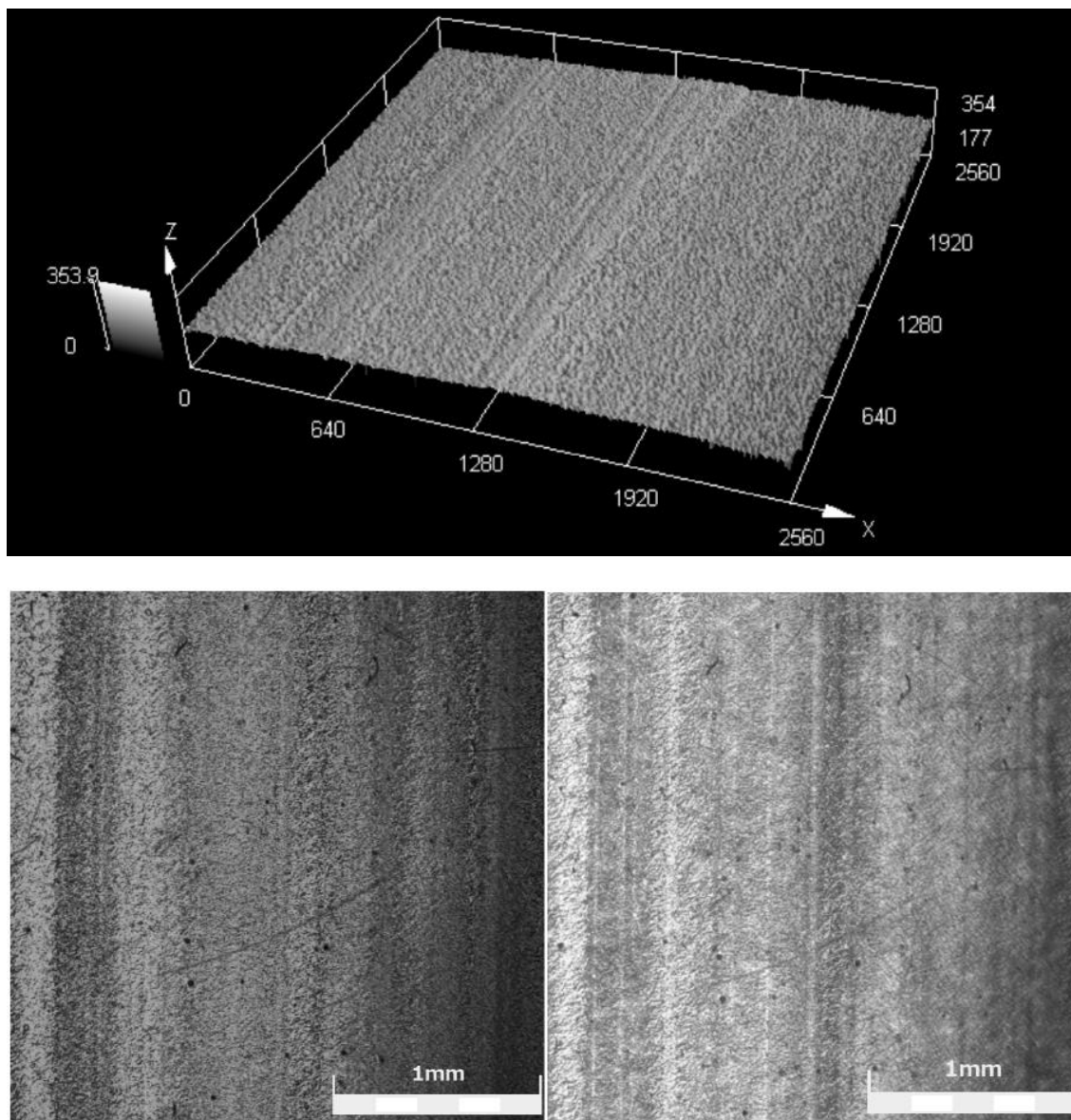


Figura D.22 Micrografia (Confocal) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

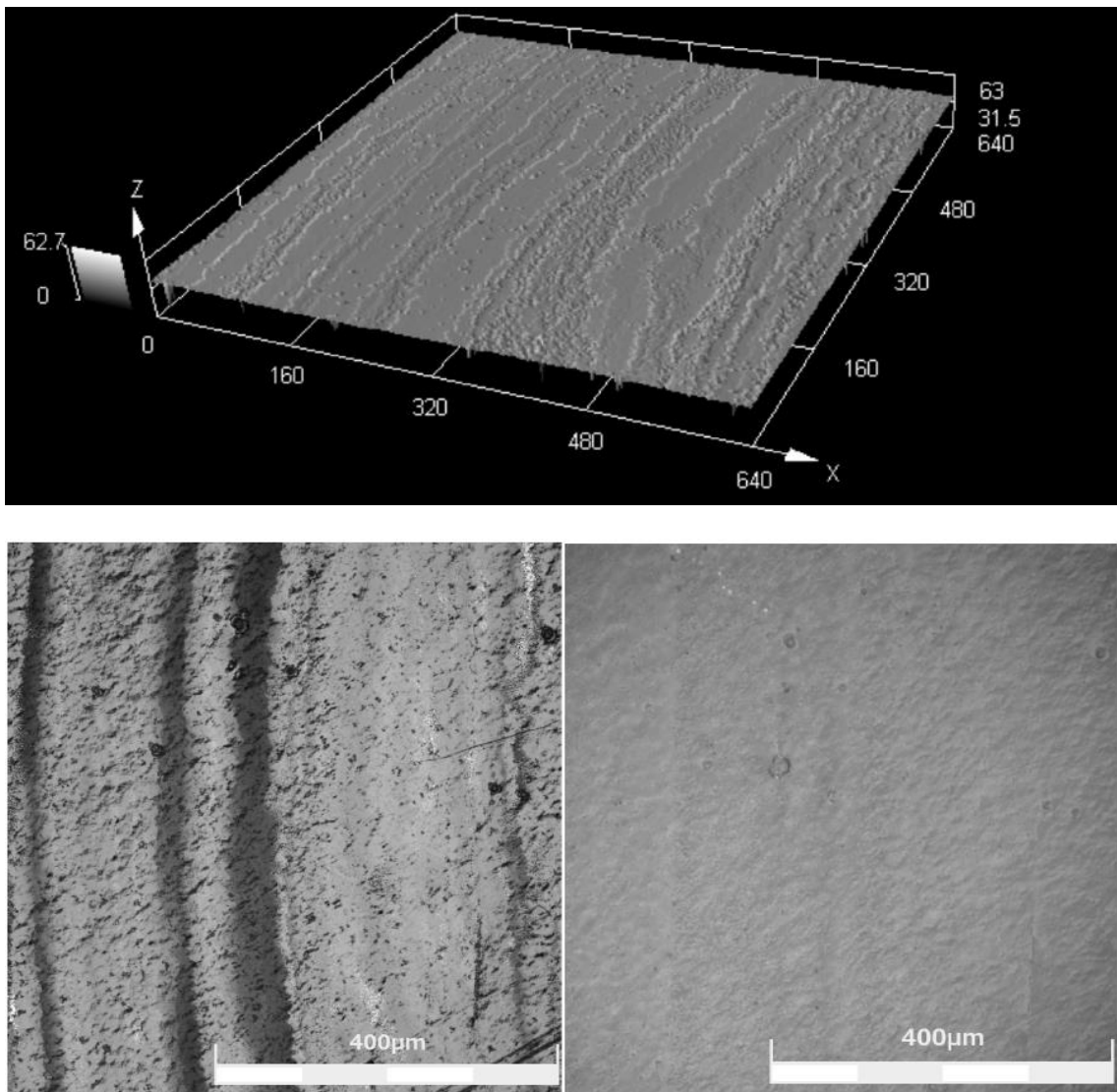
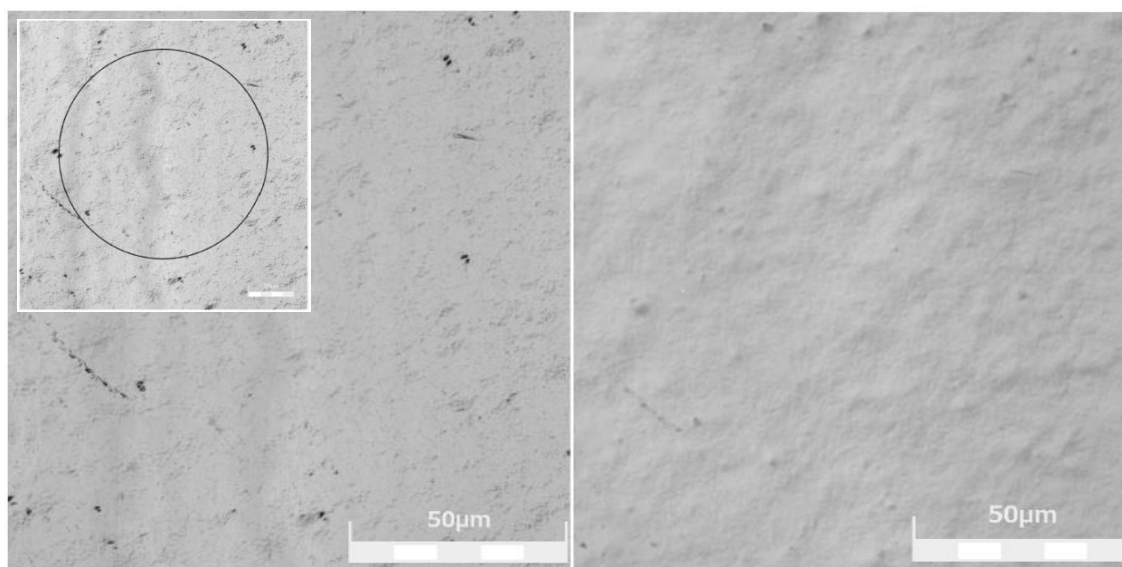
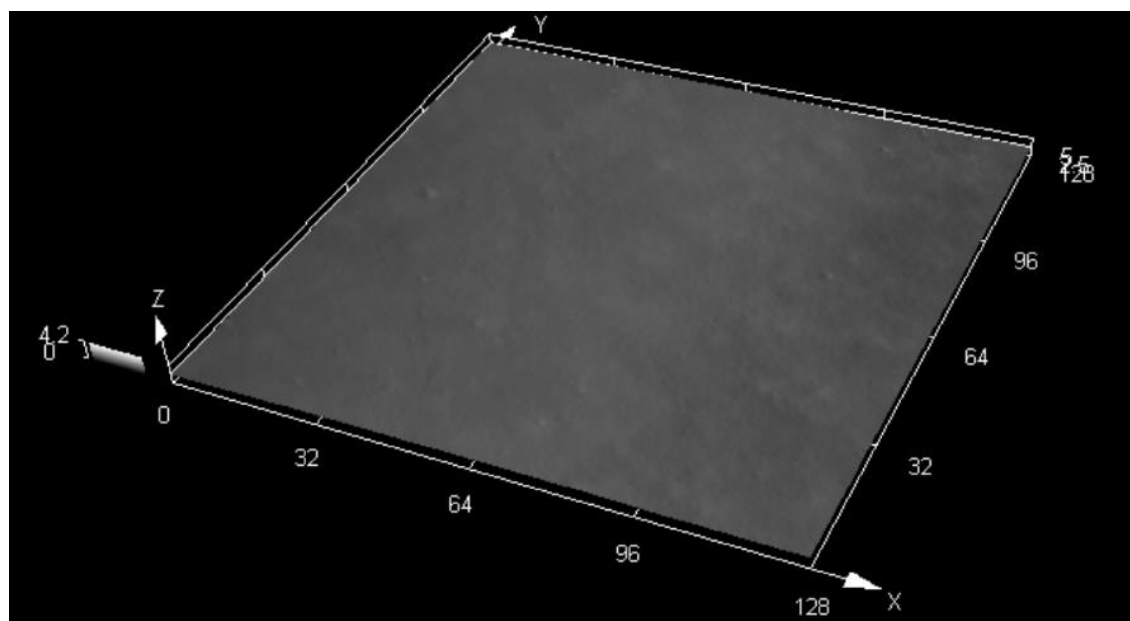


Figura D.23 Micrografia (Confocal) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 µm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.021	0.019	0.040	0.020	0.143	0.009	0.011

Figura D.24 Micrografia (Confocal) da amostra 8 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

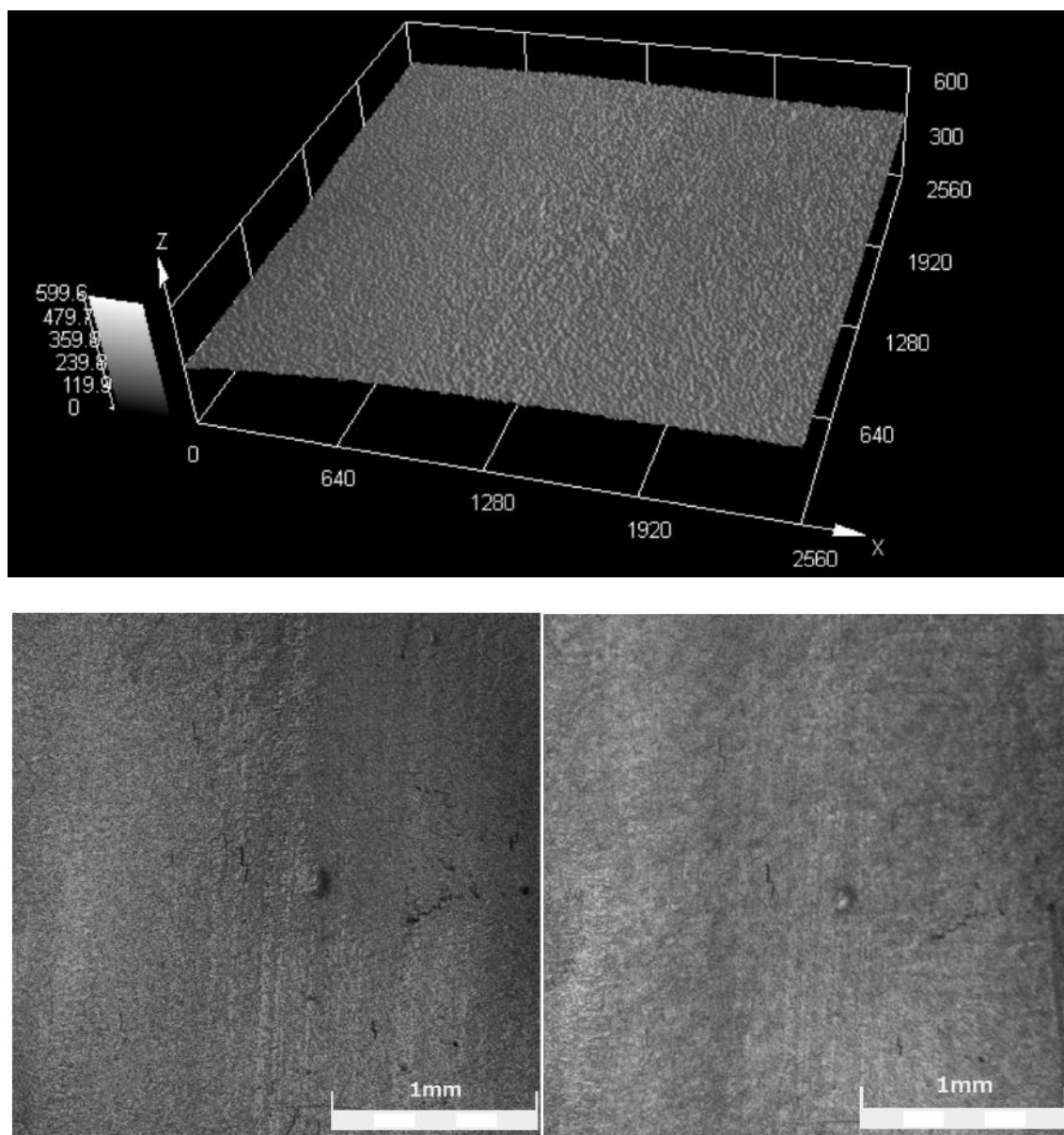


Figura D.25 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

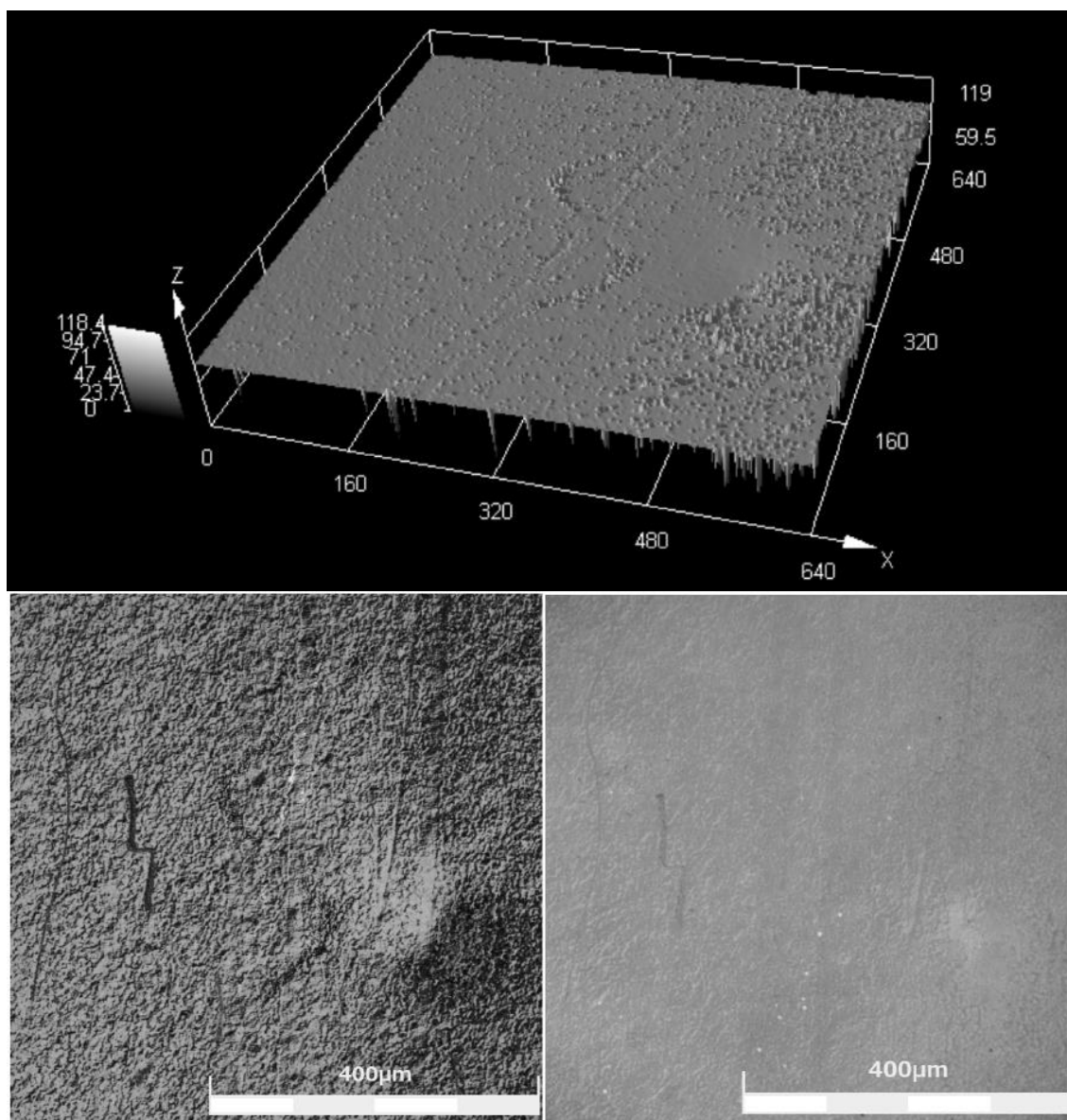
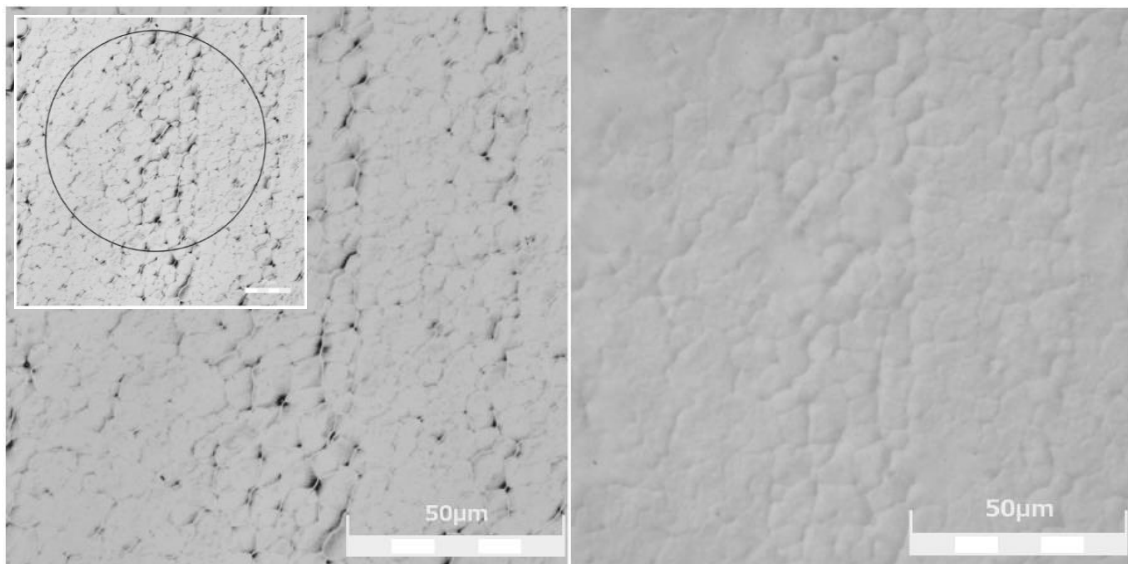
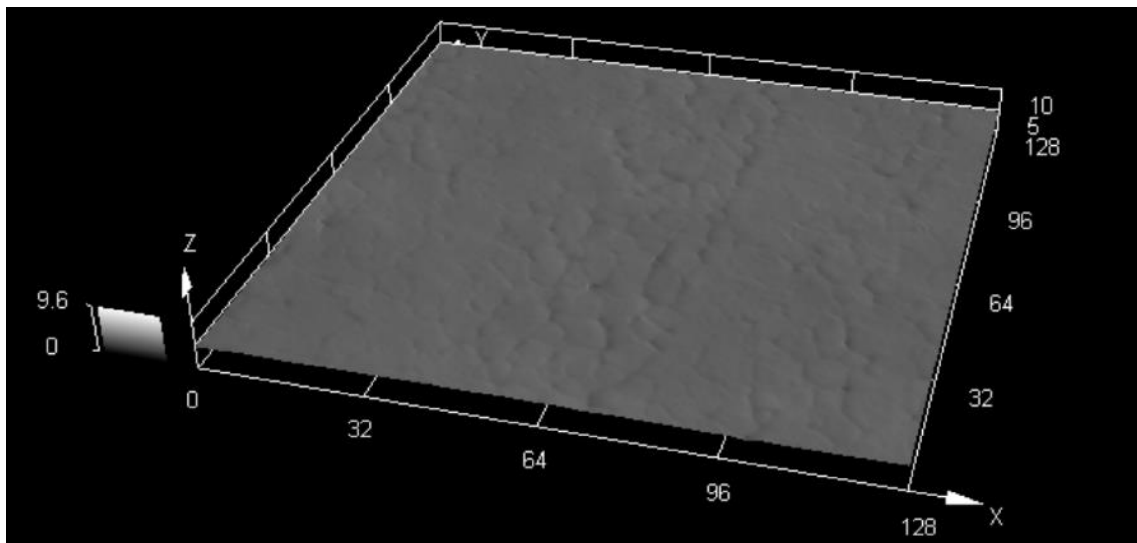


Figura D.26 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 µm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.025	0.046	0.072	0.033	0.173	0.015	0.019

Figura D.27 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

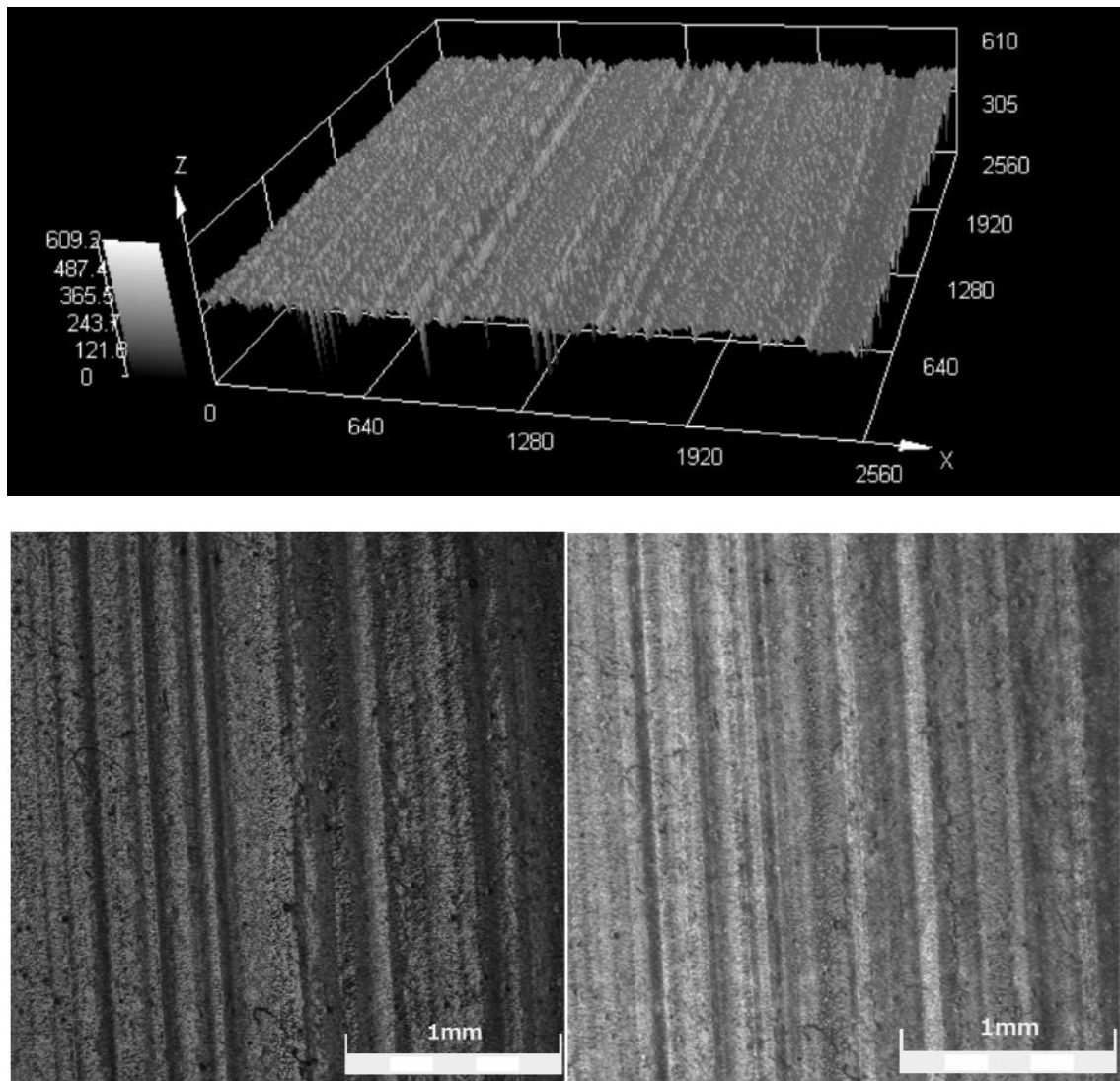


Figura D.28 Micrografia (Confocal) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

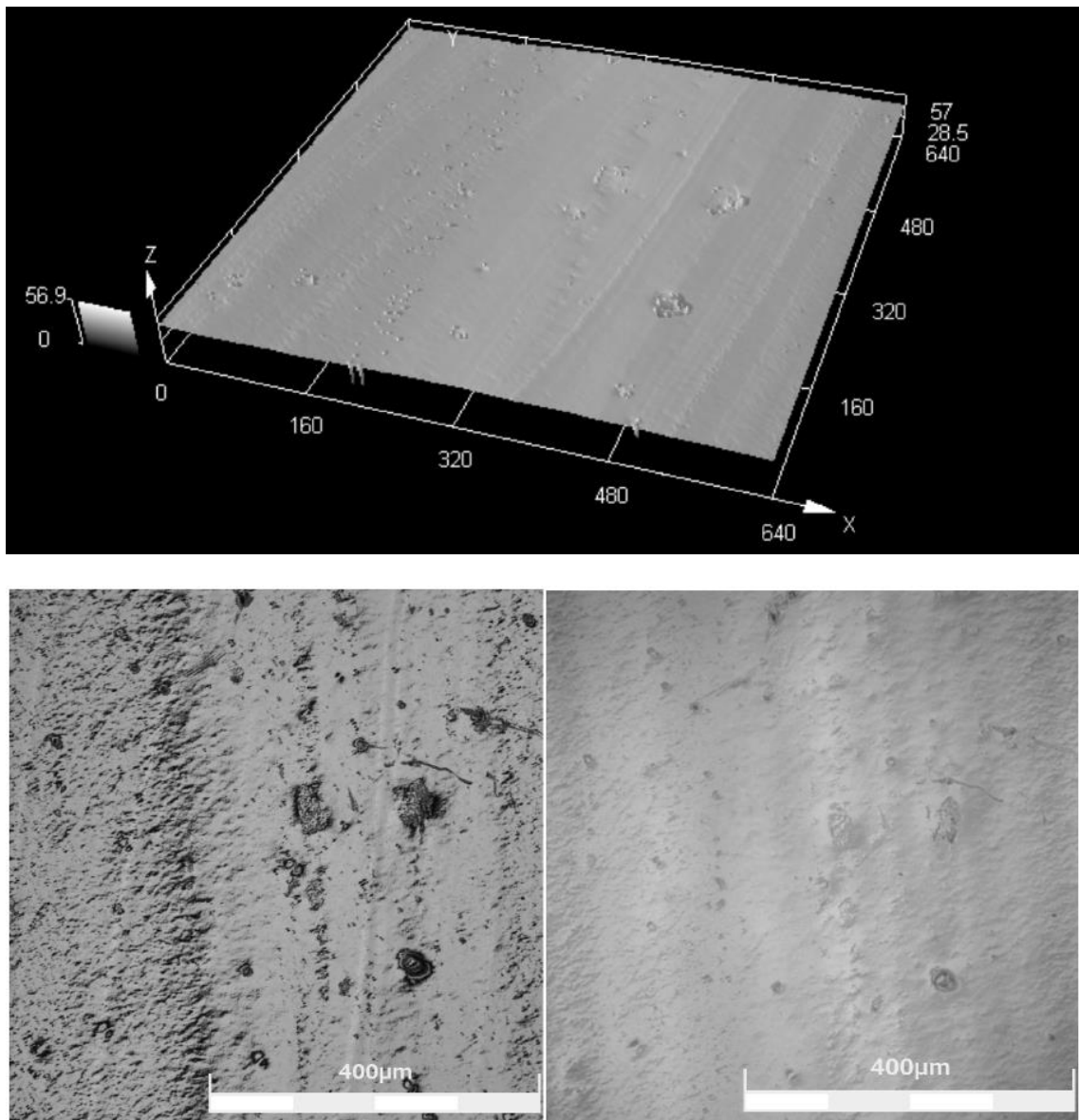
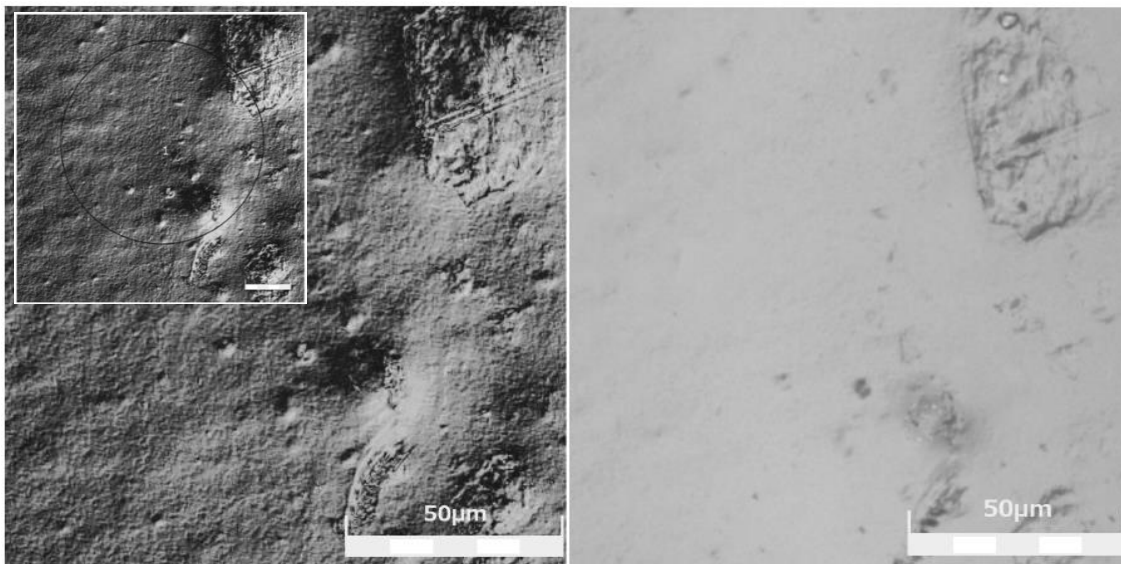
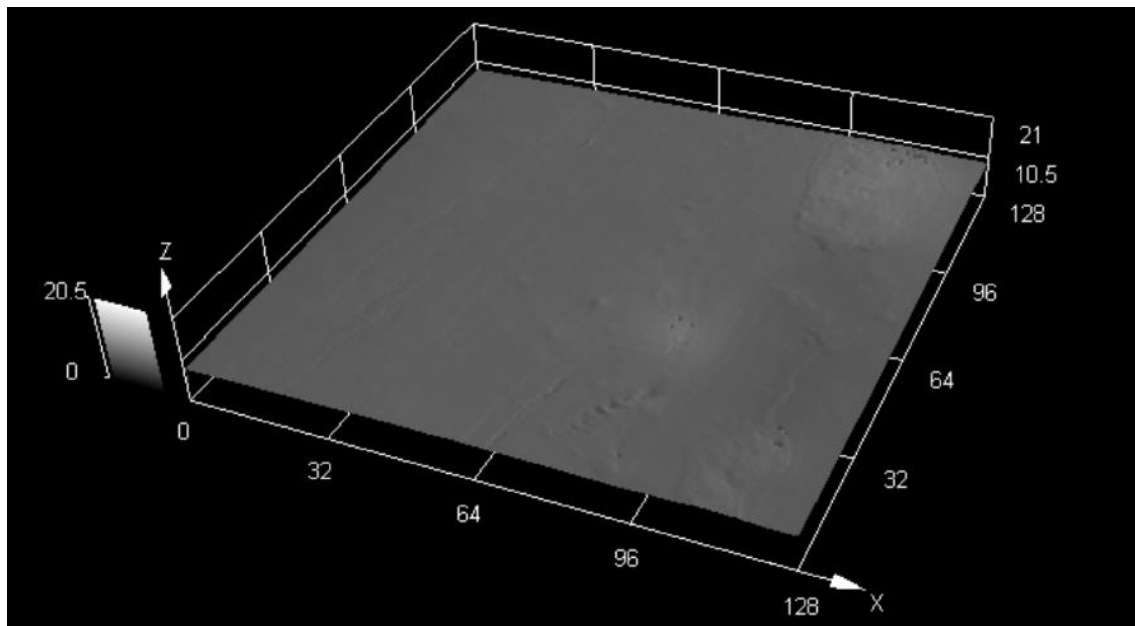


Figura D.29 Micrografia (Confocal) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draisi (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 µm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.035	0.032	0.067	0.022	0.257	0.015	0.018

Figura D.30 Micrografia (Confocal) da amostra 10 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

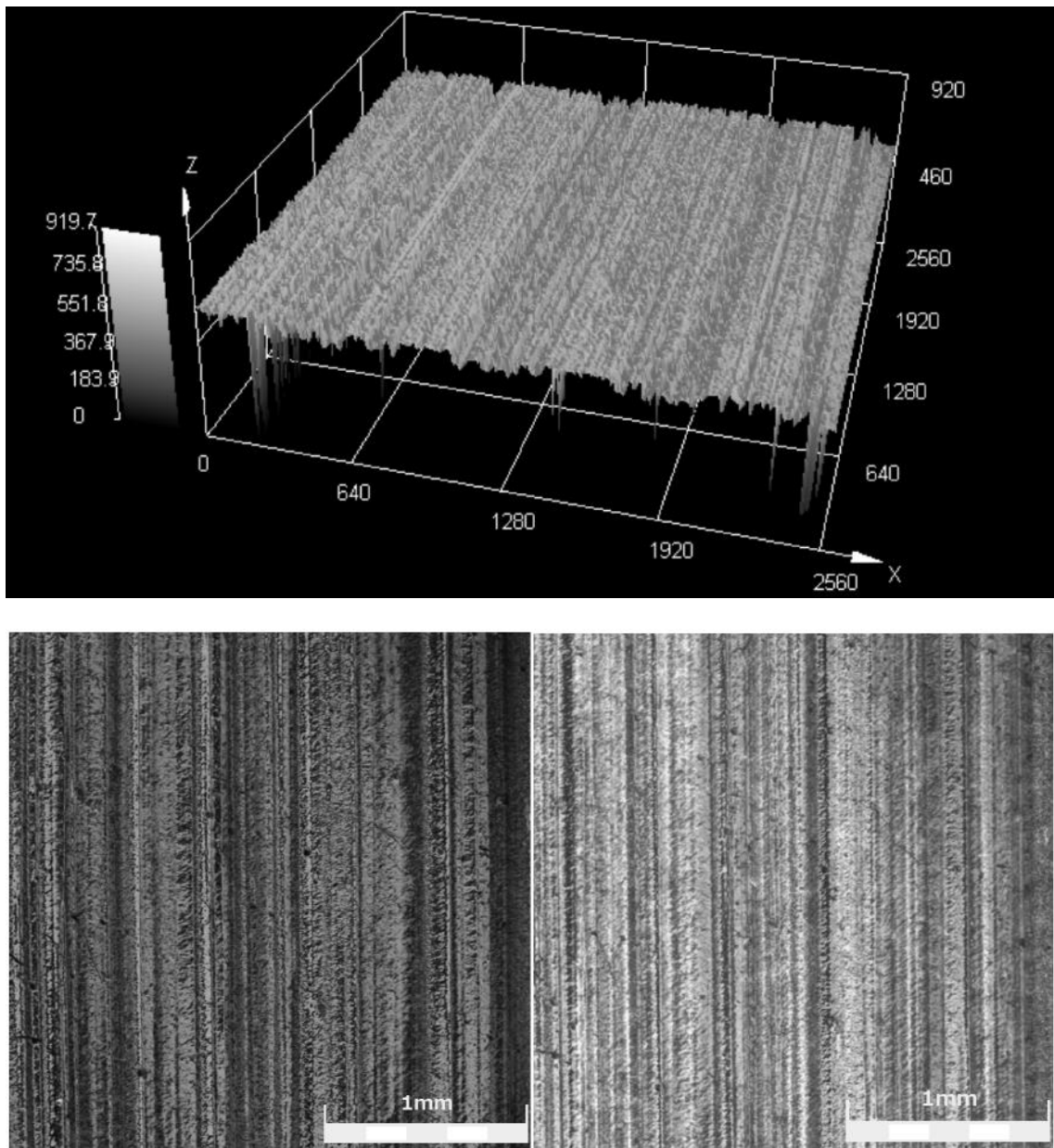


Figura D.31 Micrografia (Confocal) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draisi (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

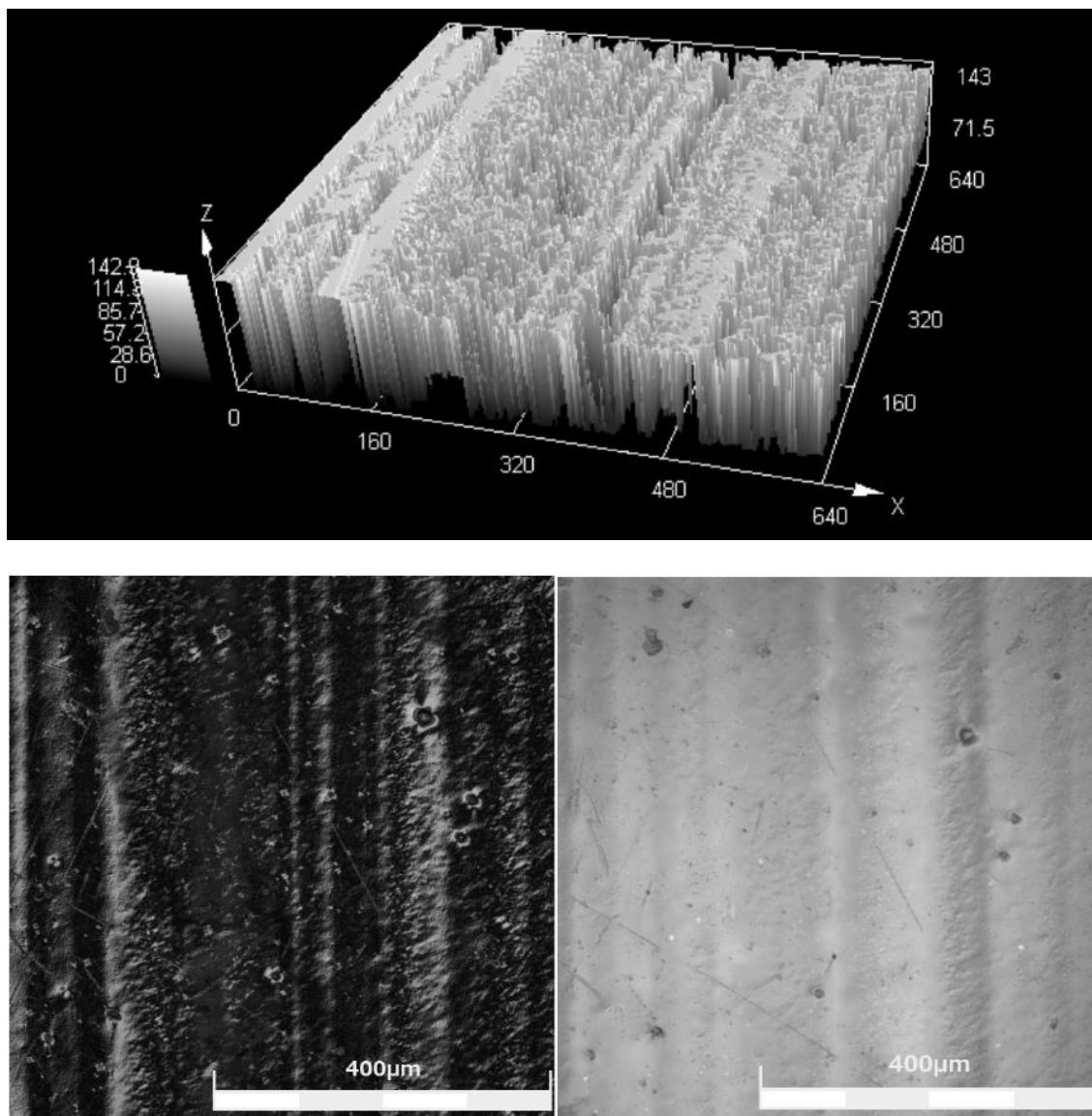
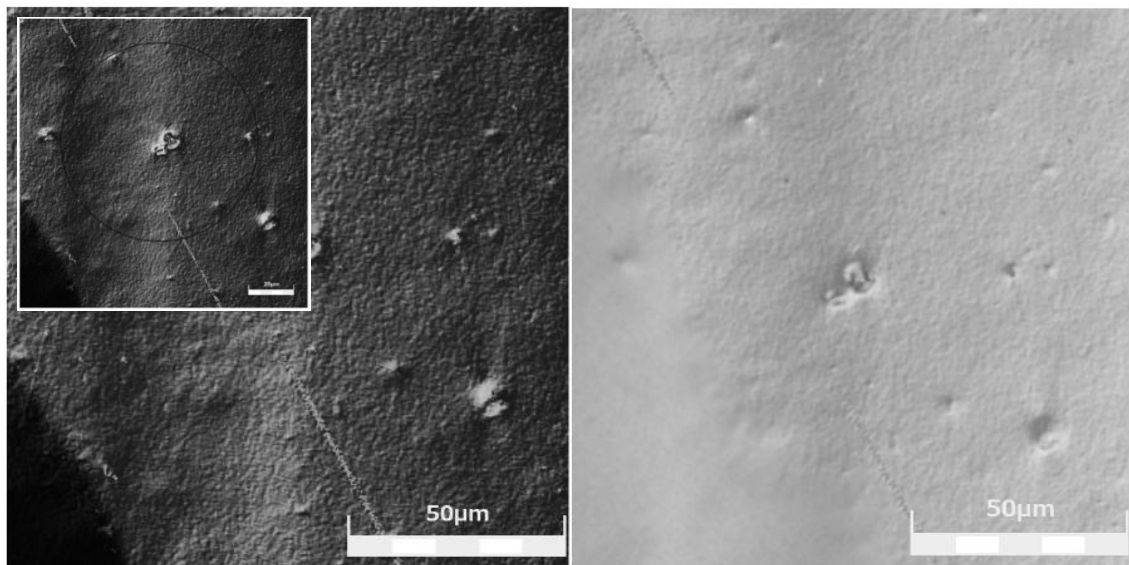
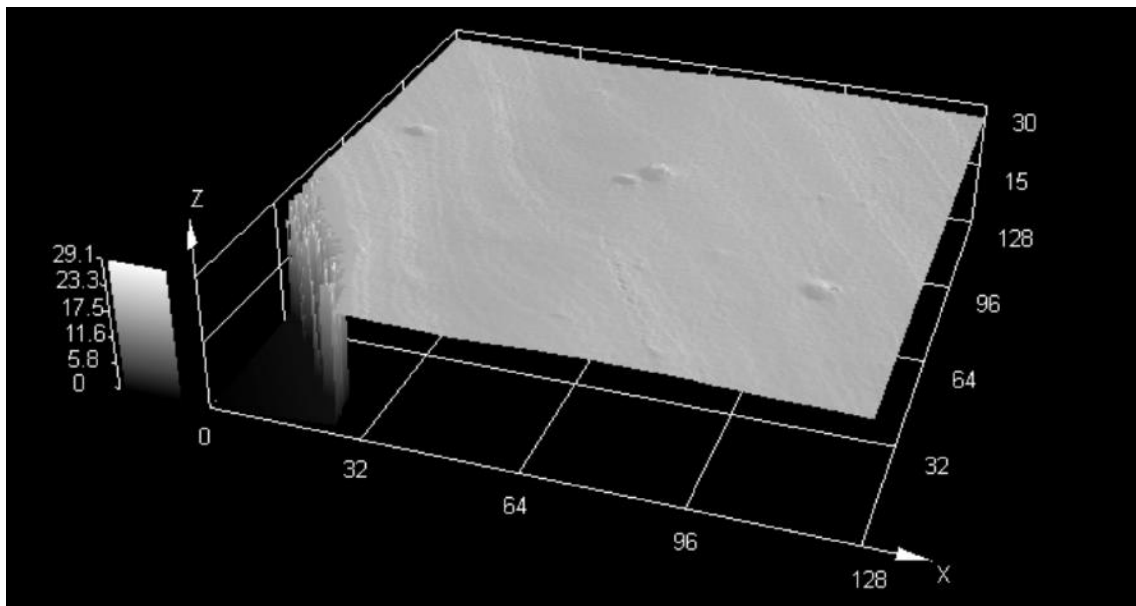


Figura D.32 Micrografia (Confocal) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.036	0.035	0.071	0.049	0.179	0.014	0.018

Figura D.33 Micrografia (Confocal) da amostra 11 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

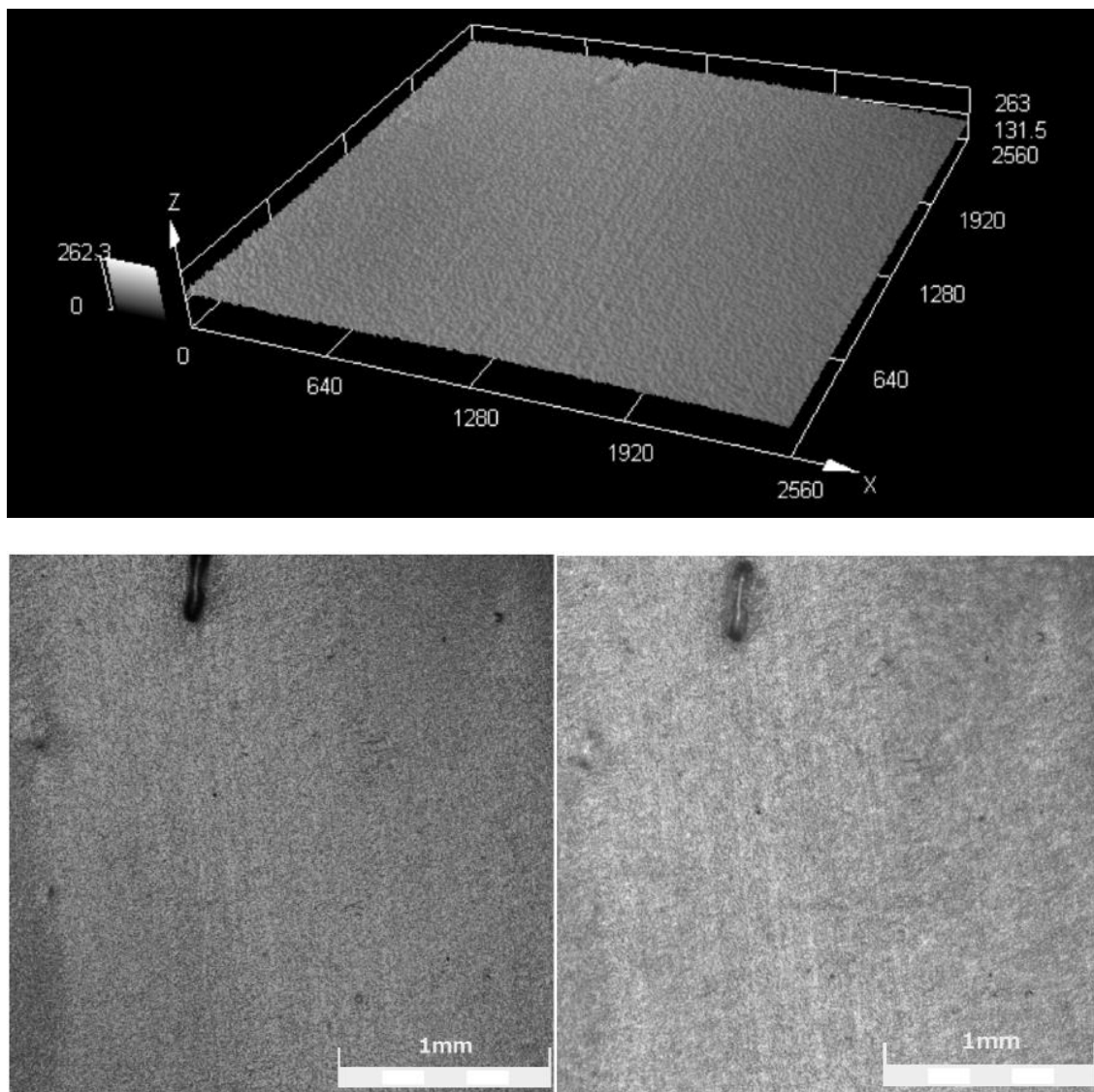


Figura D.34 Micrografia (Confocal) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draiss (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

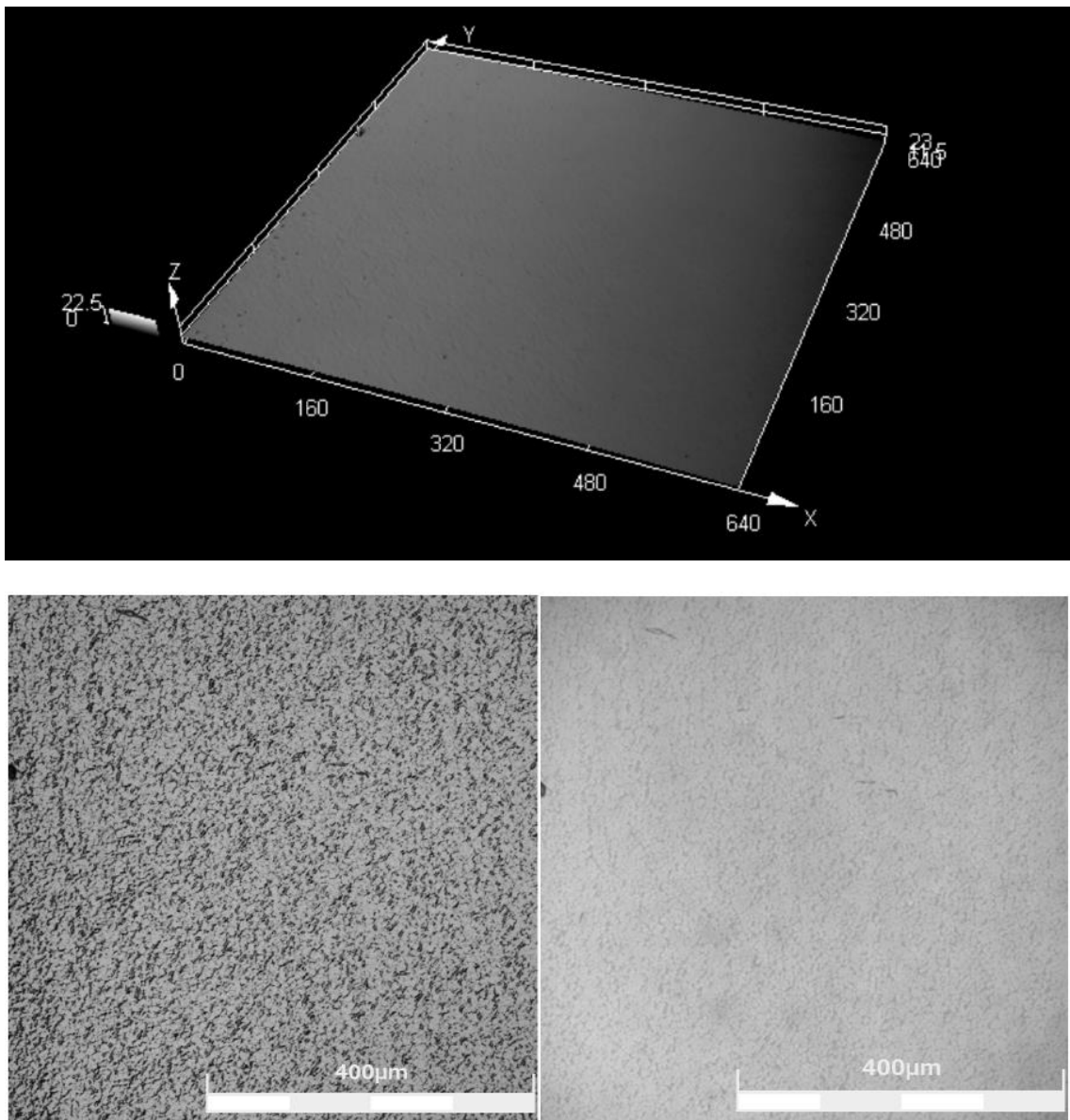


Figura D.35 Micrografia (Confocal) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draïes (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

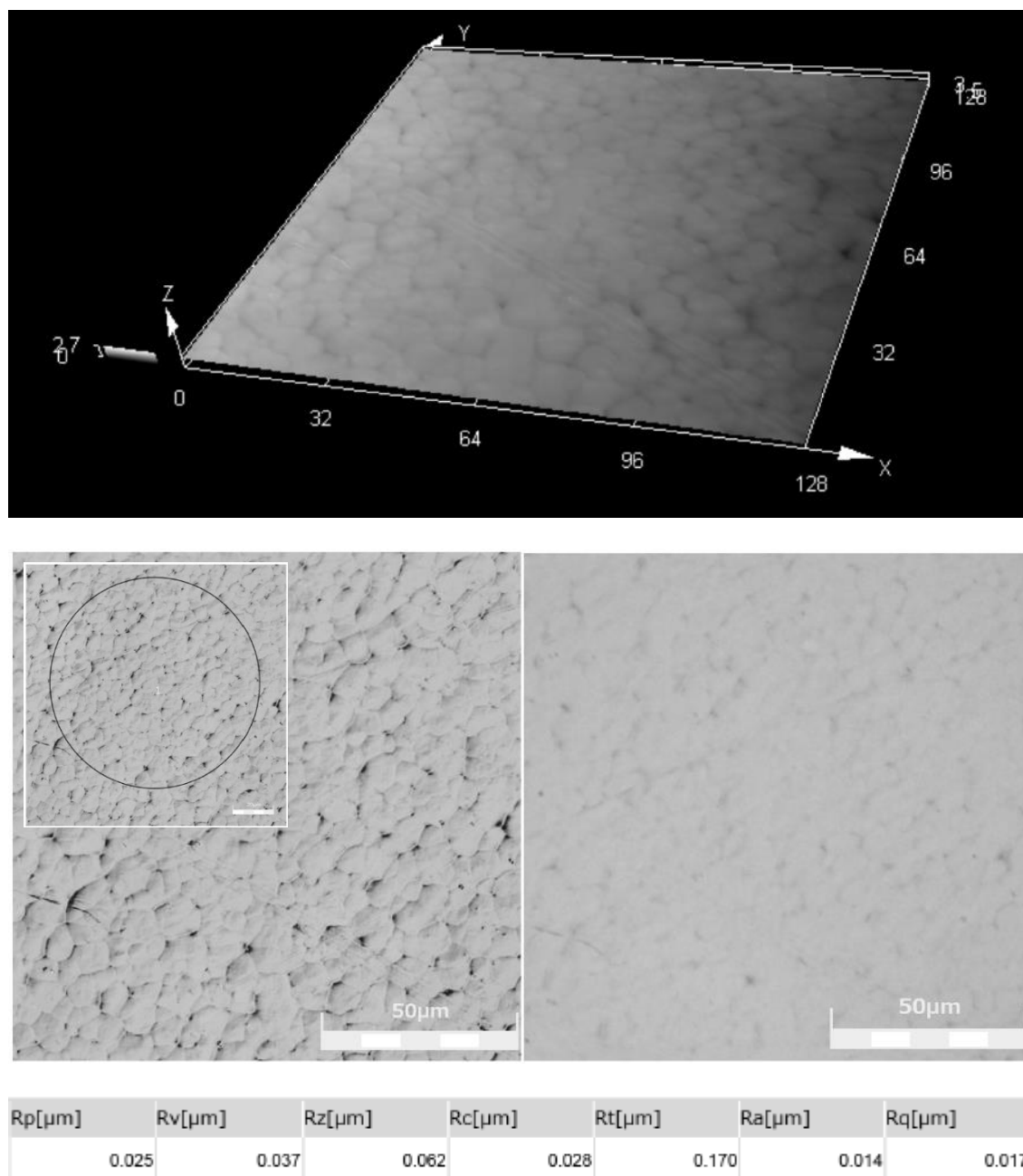


Figura D.36 Micrografia (Confocal) da amostra 12 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

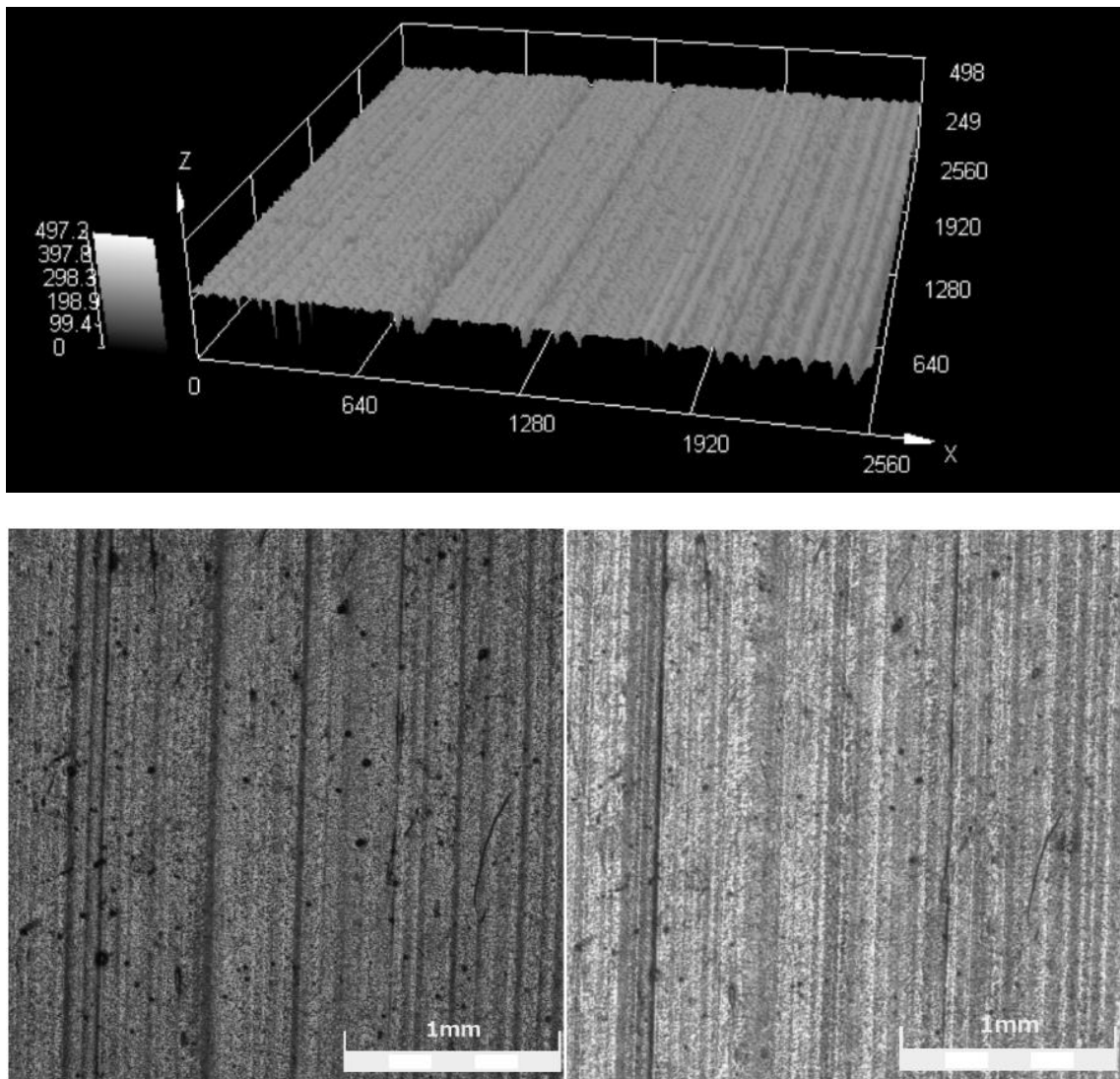


Figura D.37 Micrografia (Confocal) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draï (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

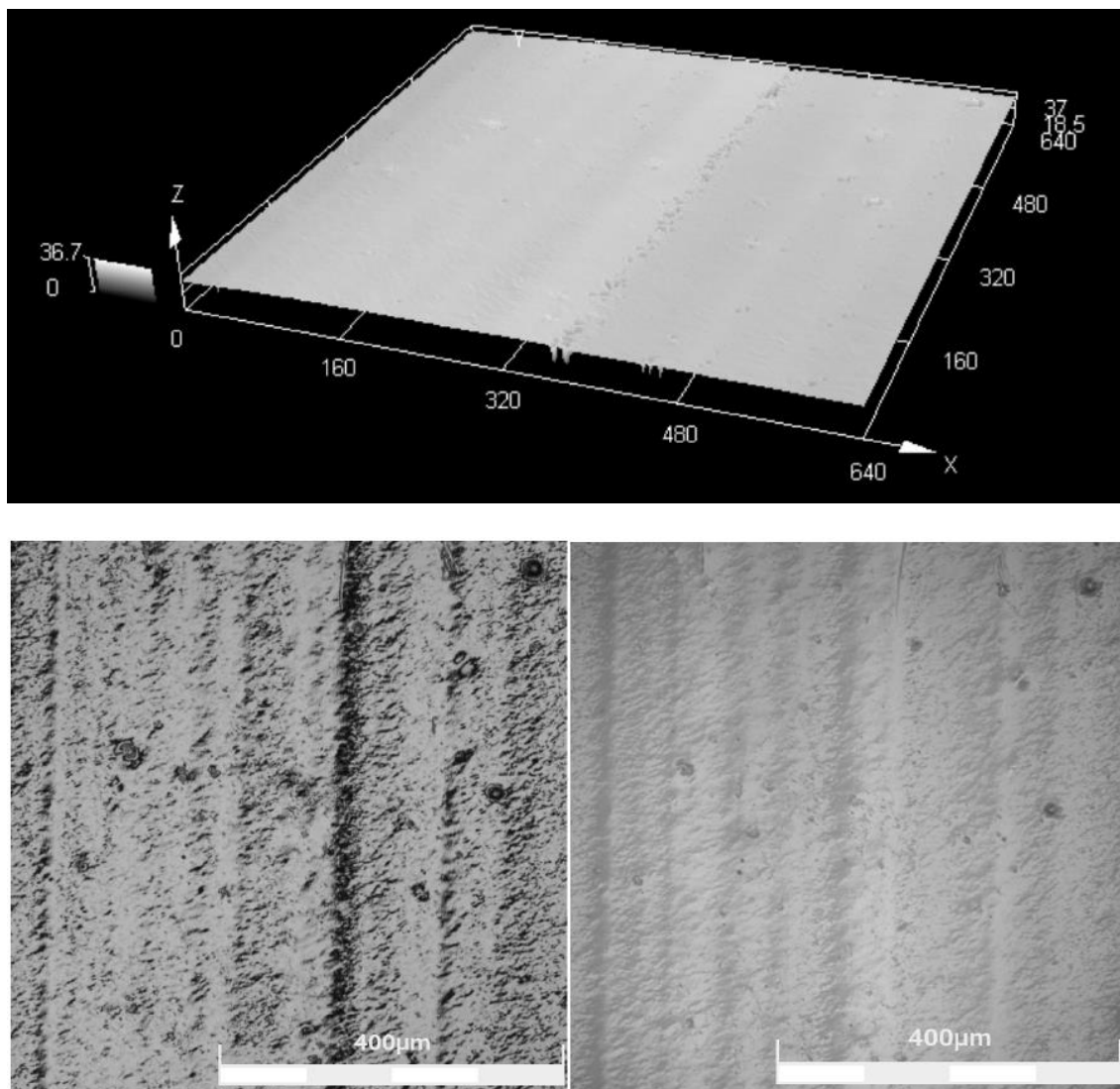
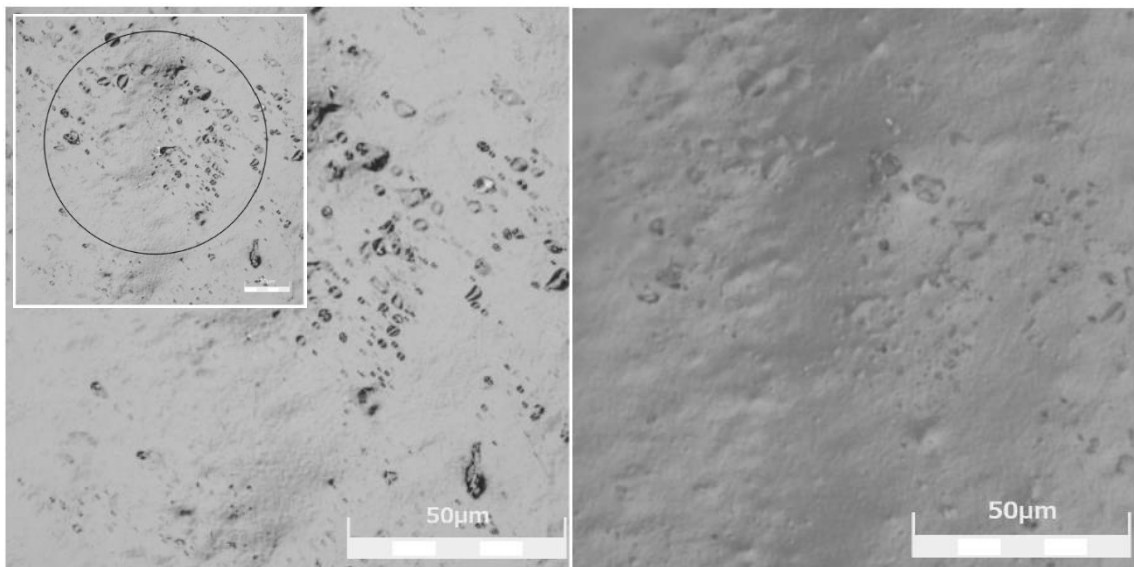
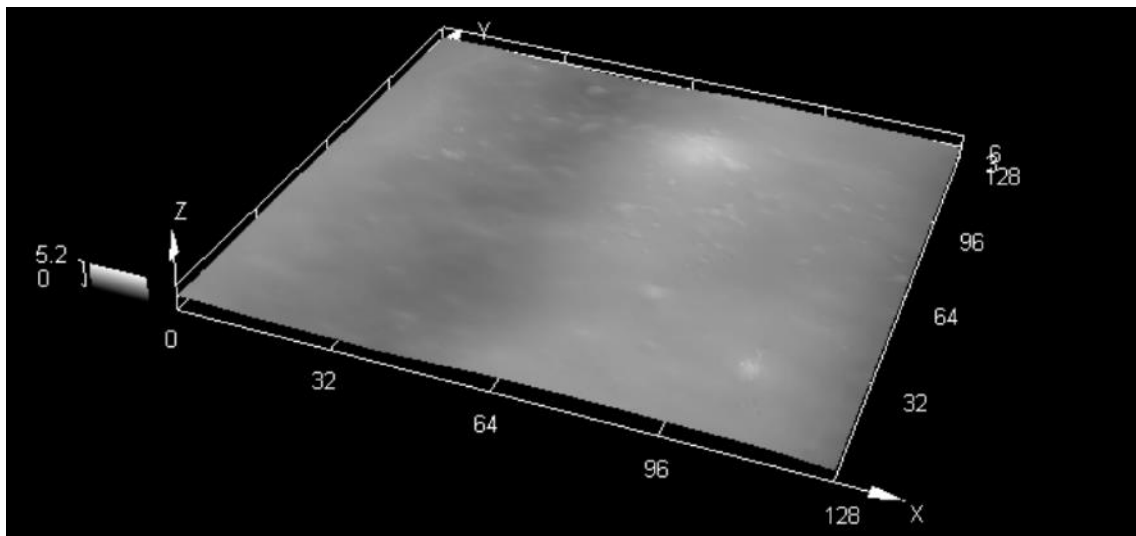


Figura D.38 Micrografia (Confocal) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.049	0.047	0.097	0.057	0.365	0.016	0.021

Figura D.39 Micrografia (Confocal) da amostra 13 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de Draiss (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

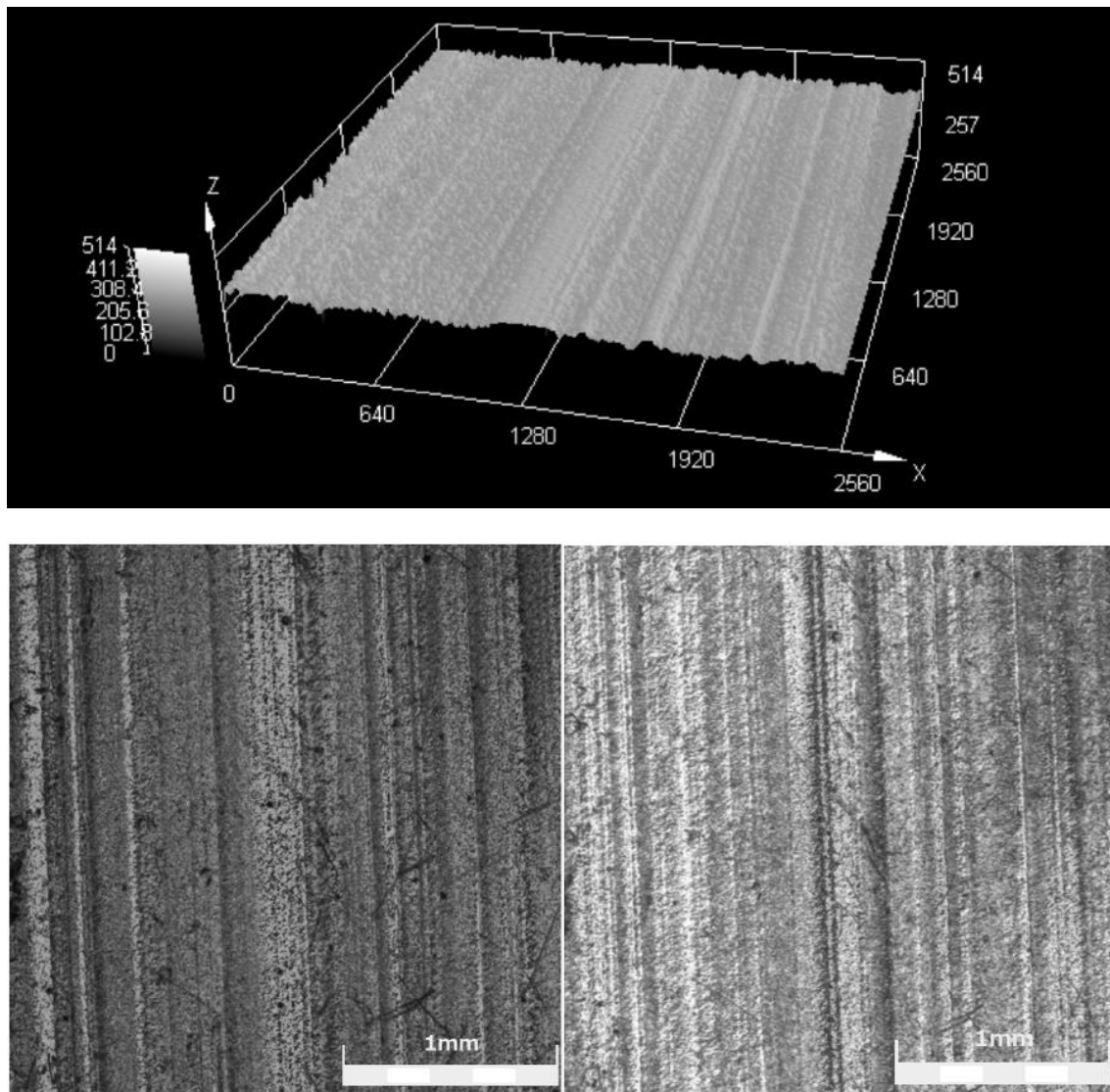


Figura D.40 Micrografia (Confocal) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draiss (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

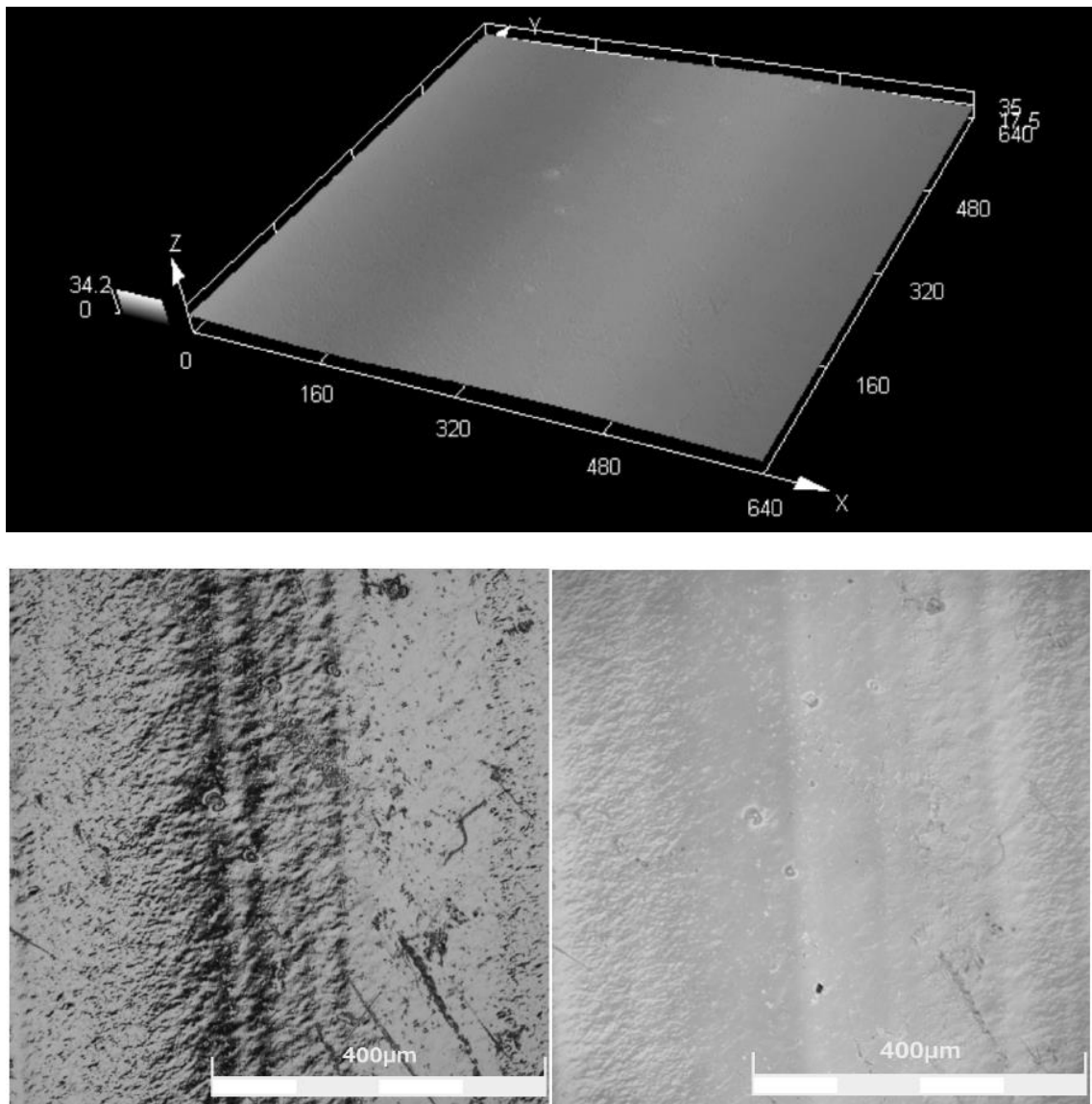
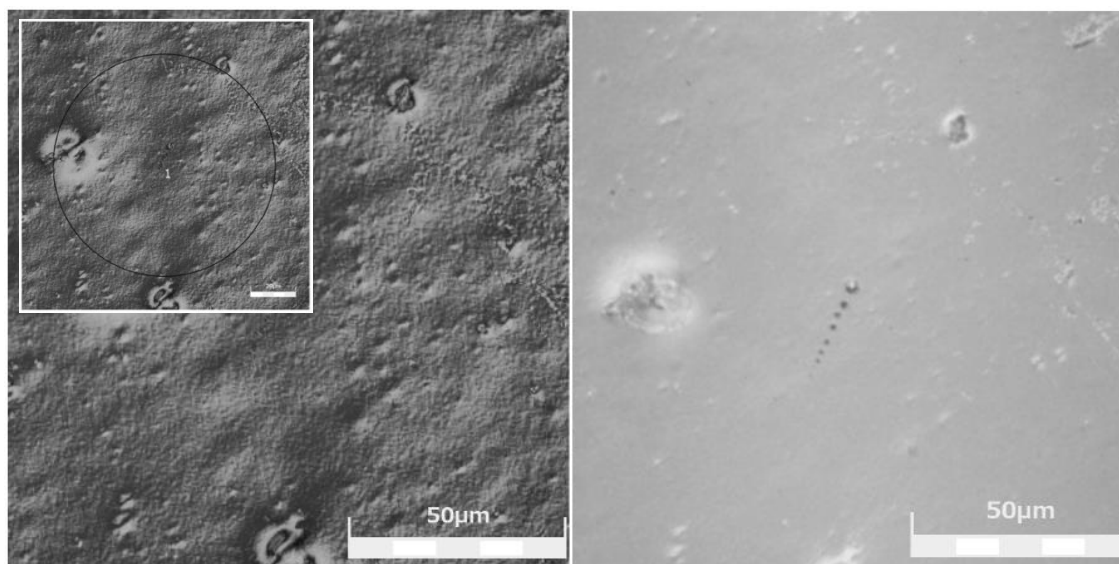
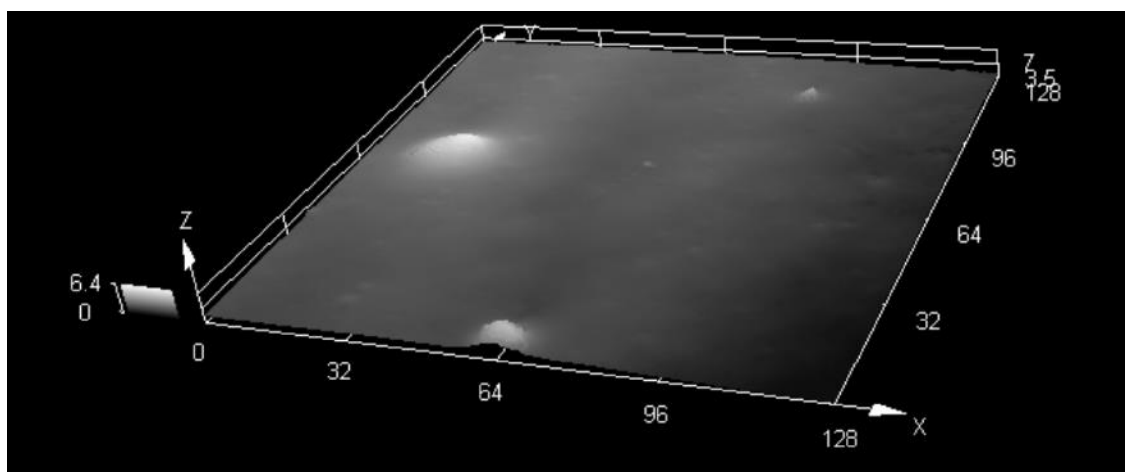


Figura D.41 Micrografia (Confocal) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draï (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.083	0.068	0.152	0.108	0.908	0.024	0.031

Figura D.42 Micrografia (Confocal) da amostra 14 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de Draís (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

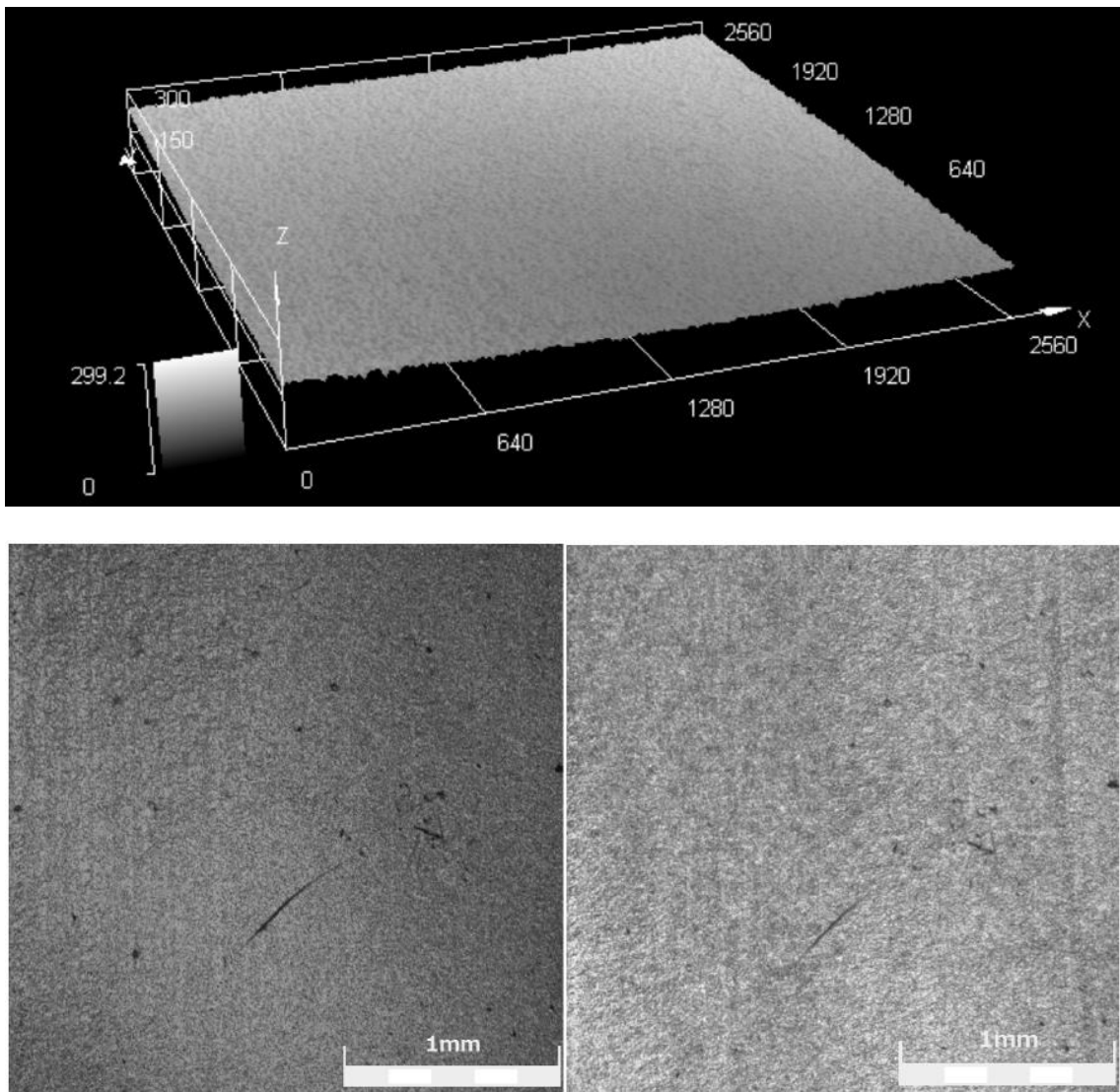


Figura D.43 Micrografia (Confocal) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

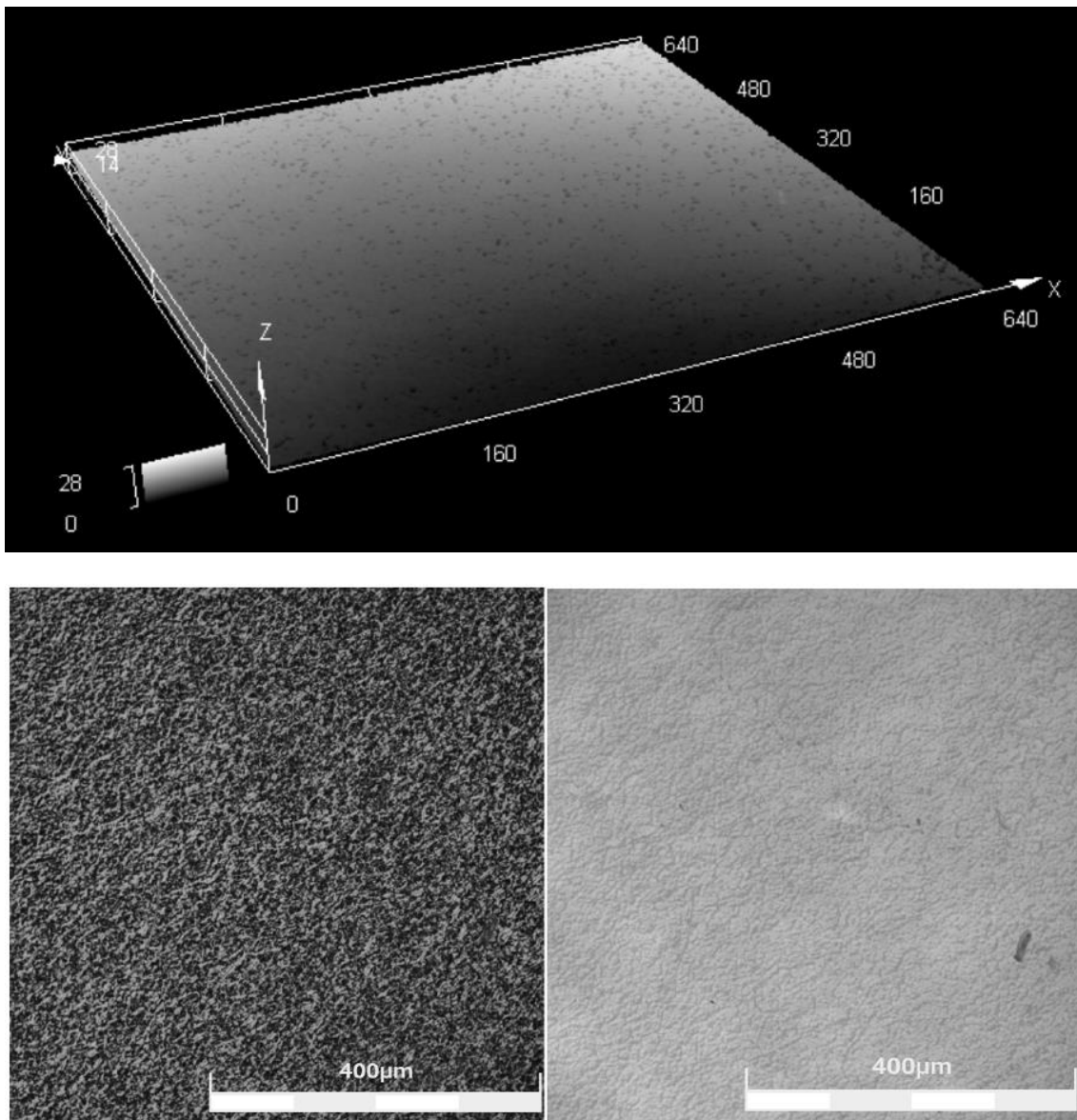
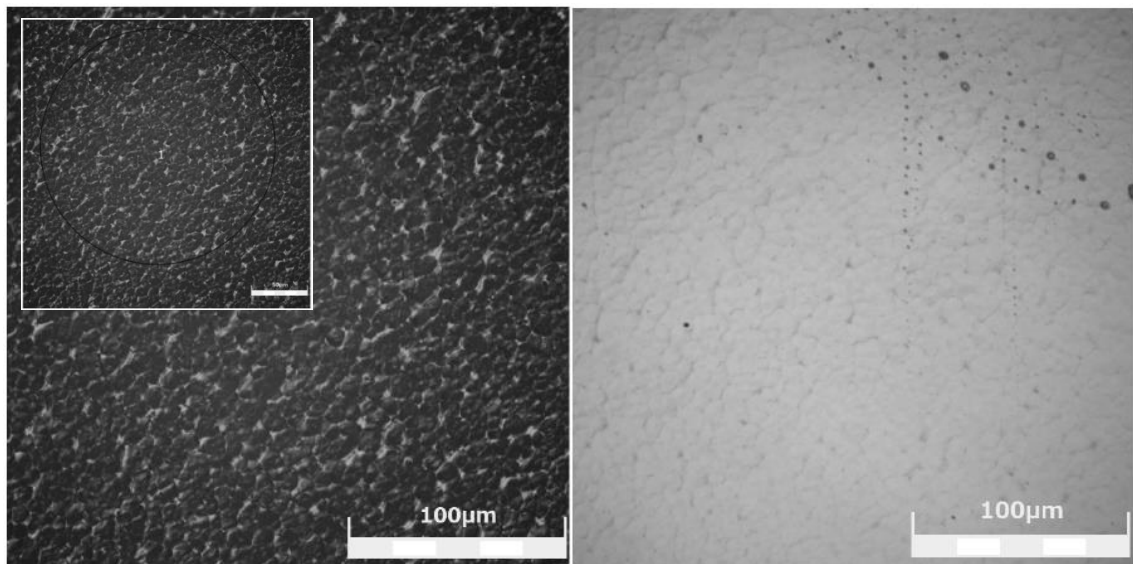
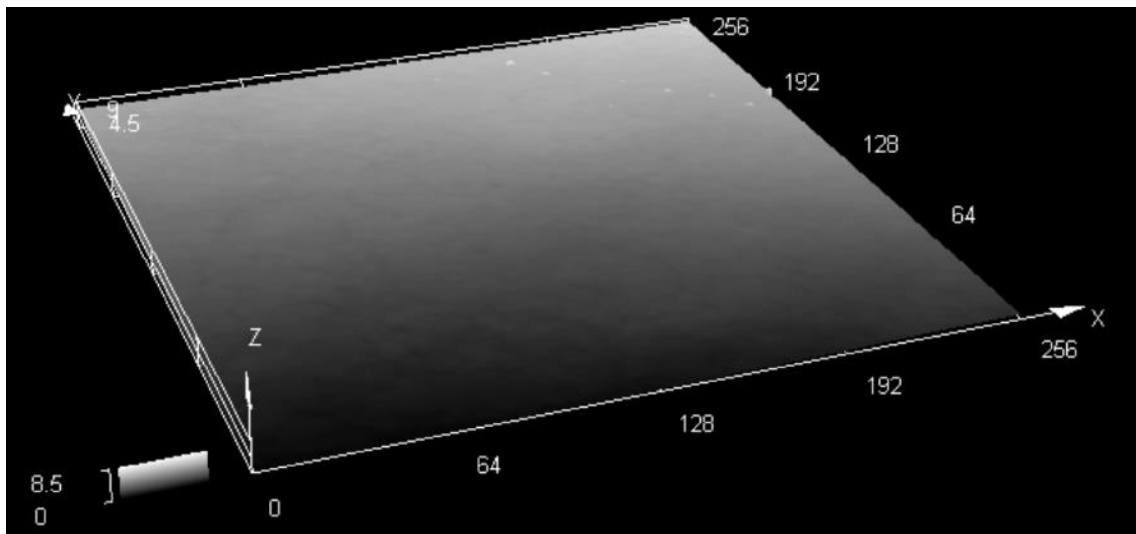


Figura D.44 Micrografia (Confocal) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Drais (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.126	0.123	0.250	0.144	0.522	0.040	0.051

Figura D.45 Micrografia (Confocal) da amostra 15 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de Draïes (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 100 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

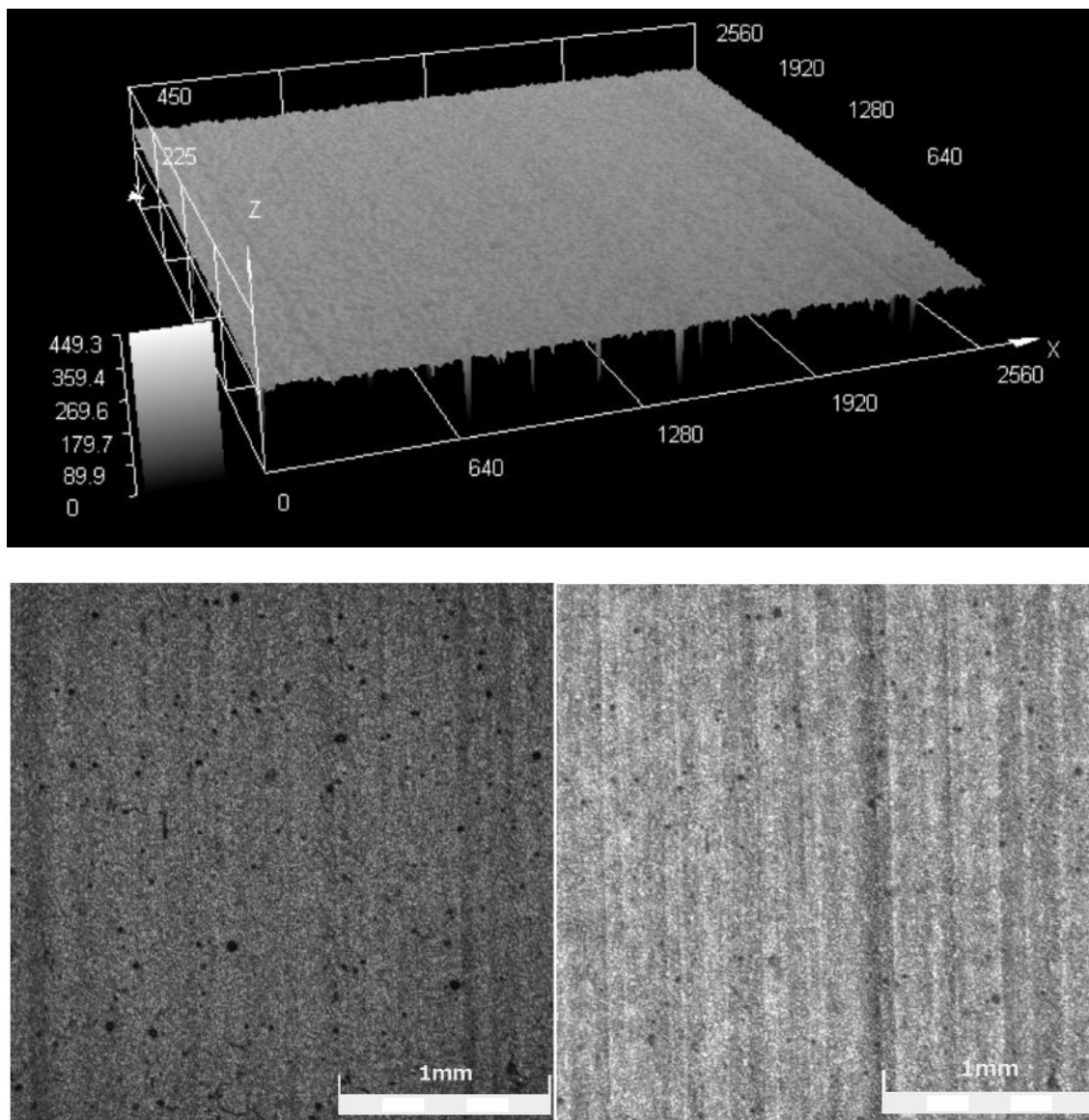


Figura D.46 Micrografia (Confocal) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

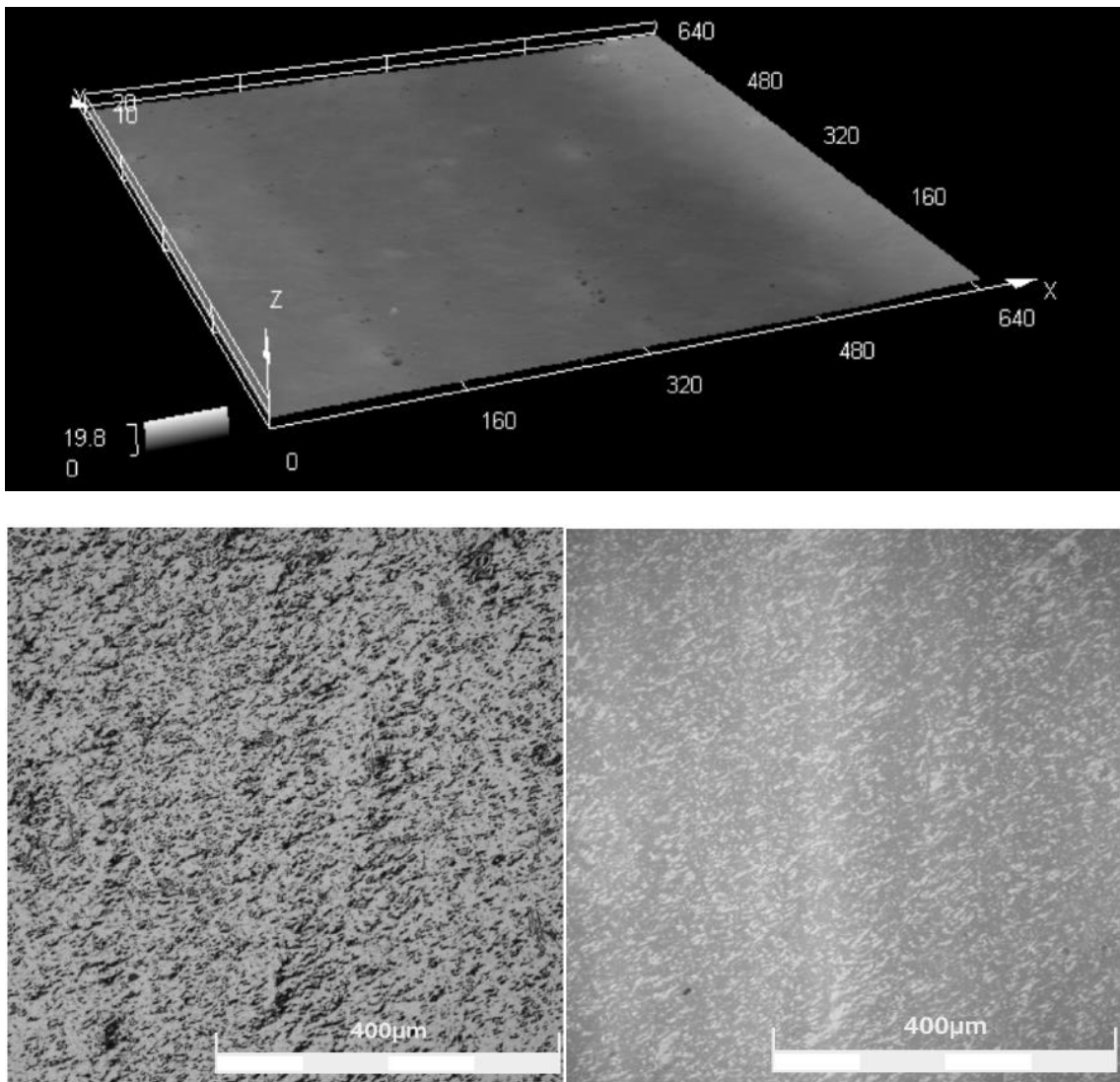
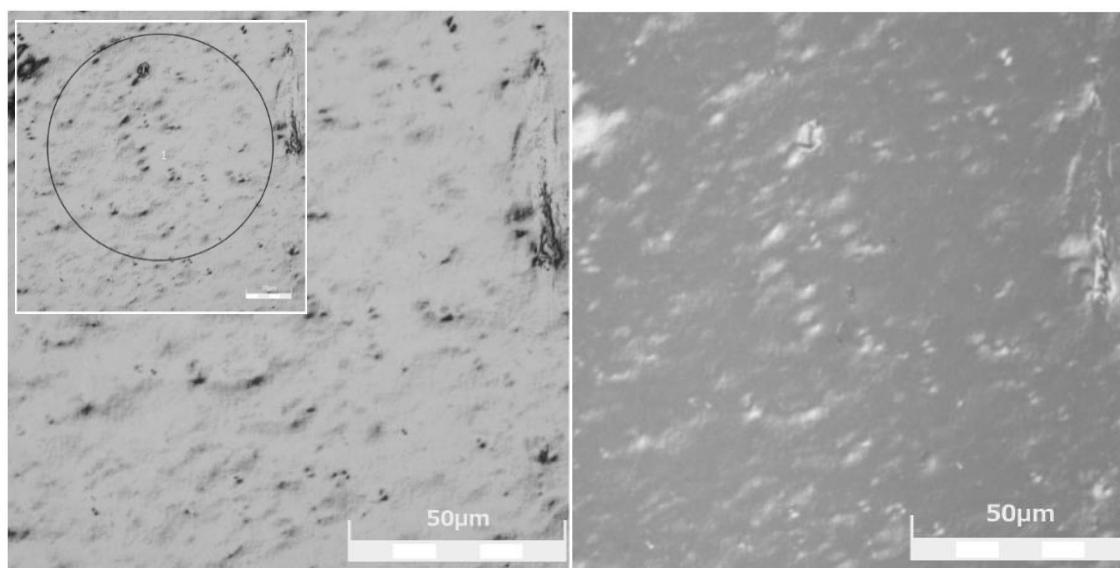
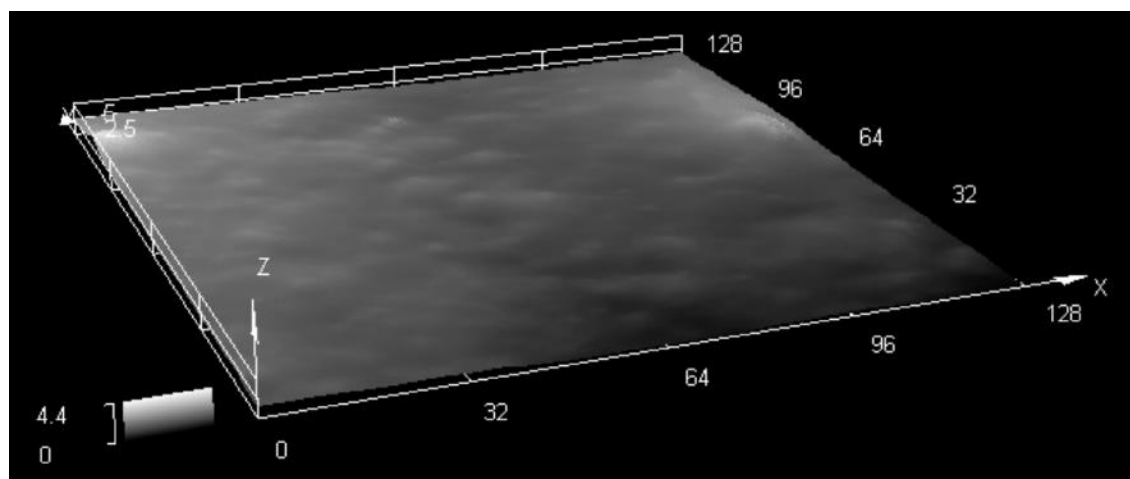


Figura D.47 Micrografia (Confocal) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.046	0.035	0.081	0.044	0.172	0.016	0.020

Figura D.48 Micrografia (Confocal) da amostra 16 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

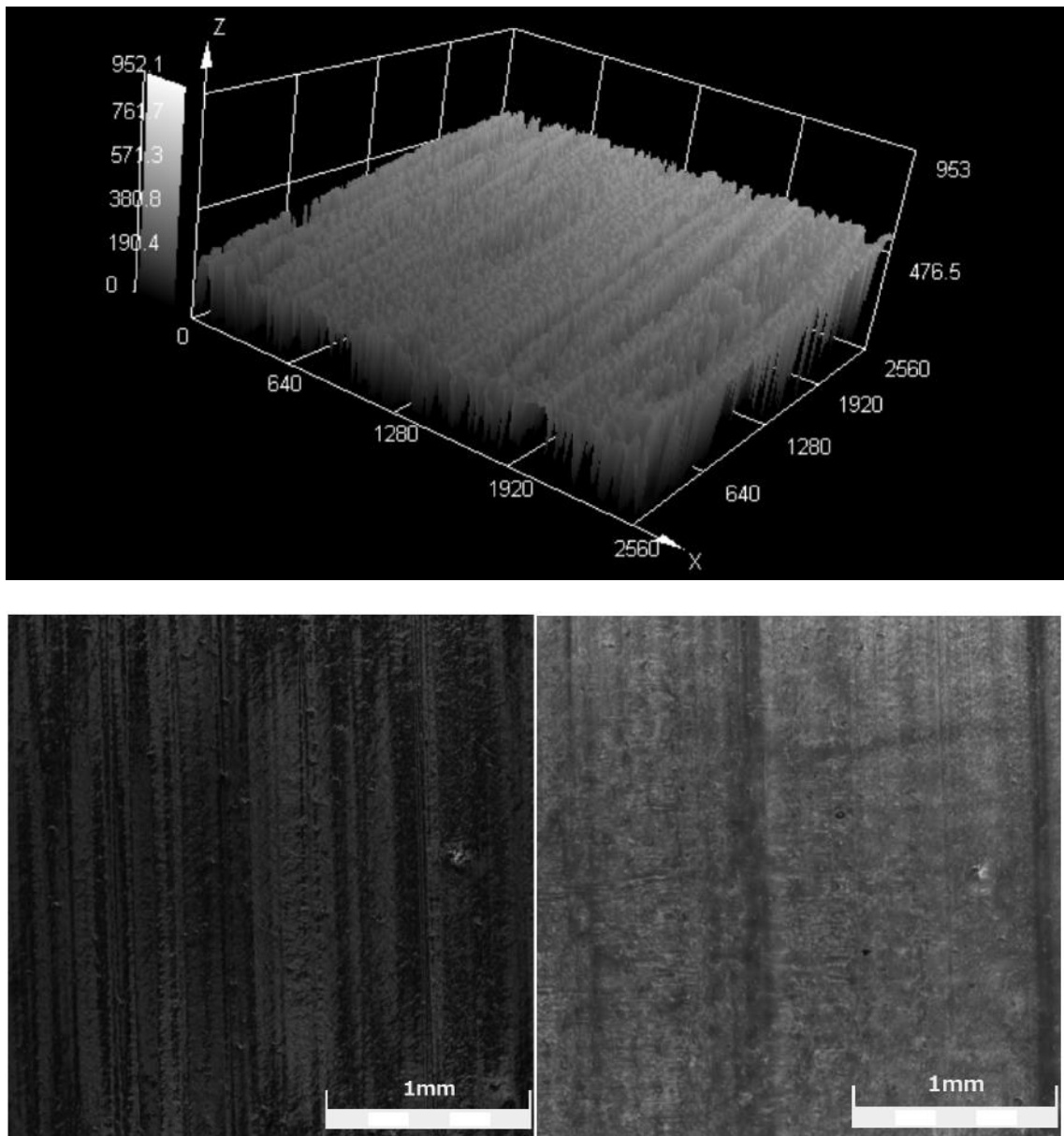


Figura D.49 Micrografia (Confocal) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

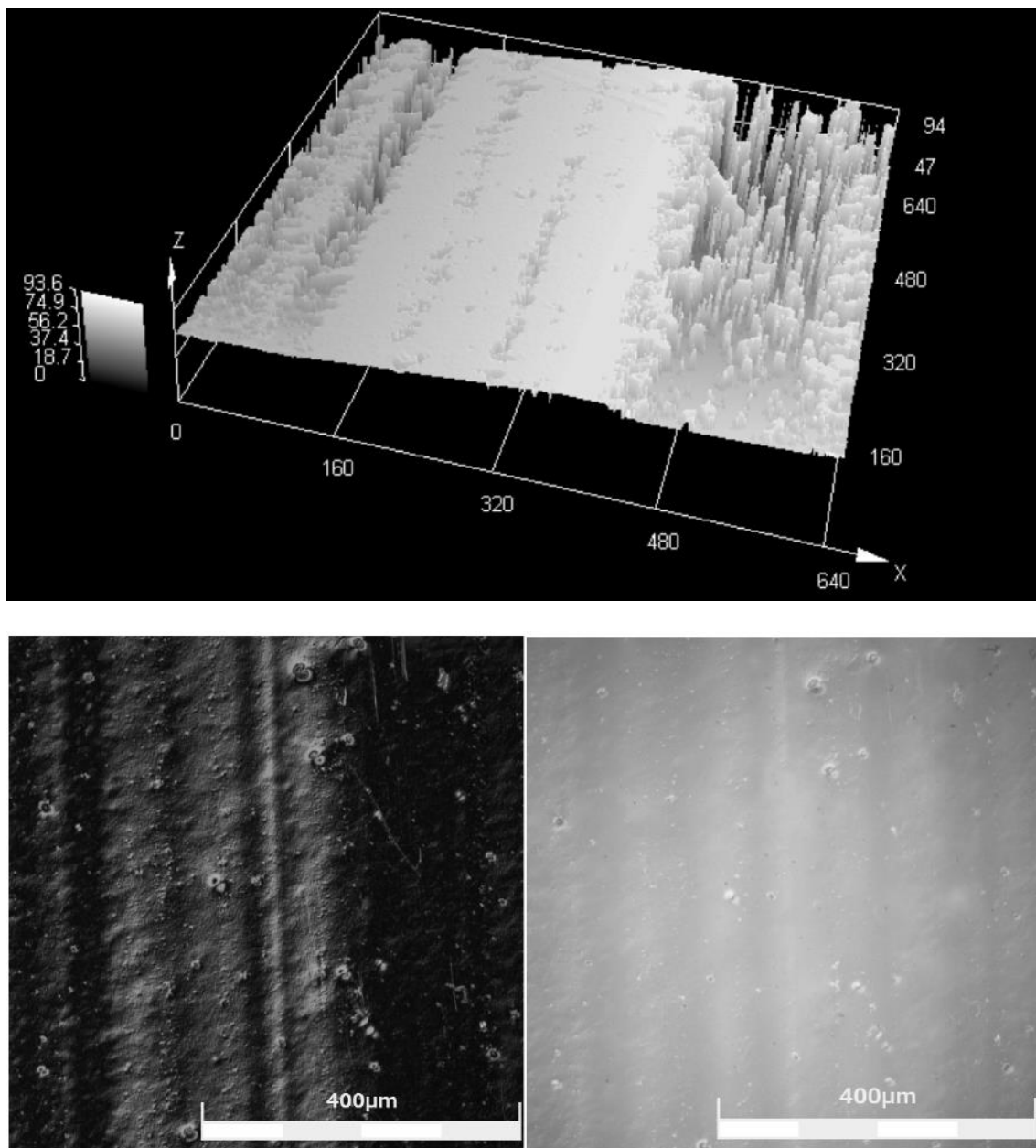
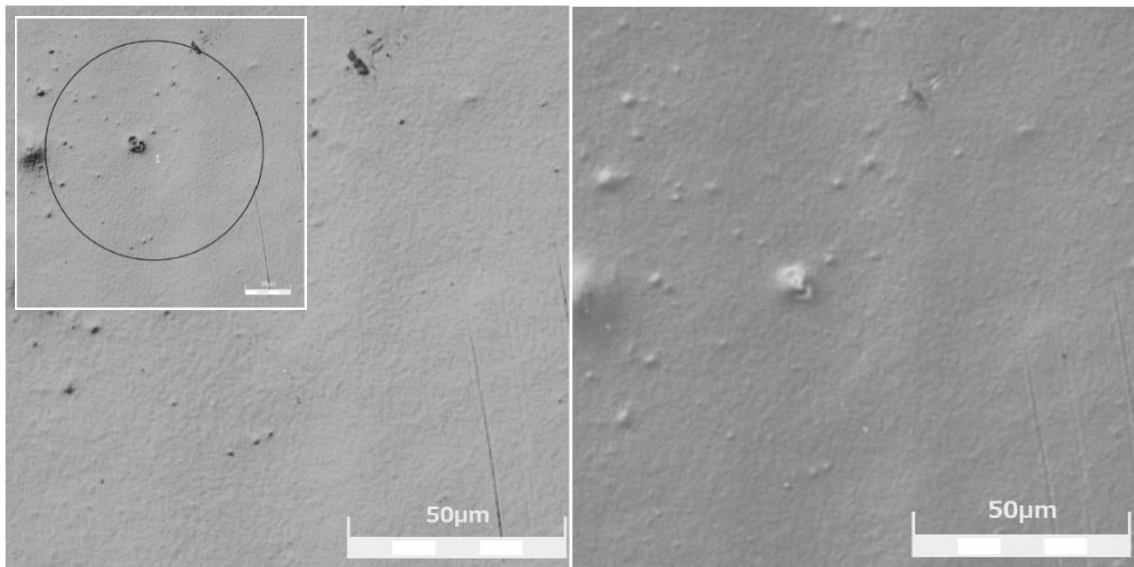
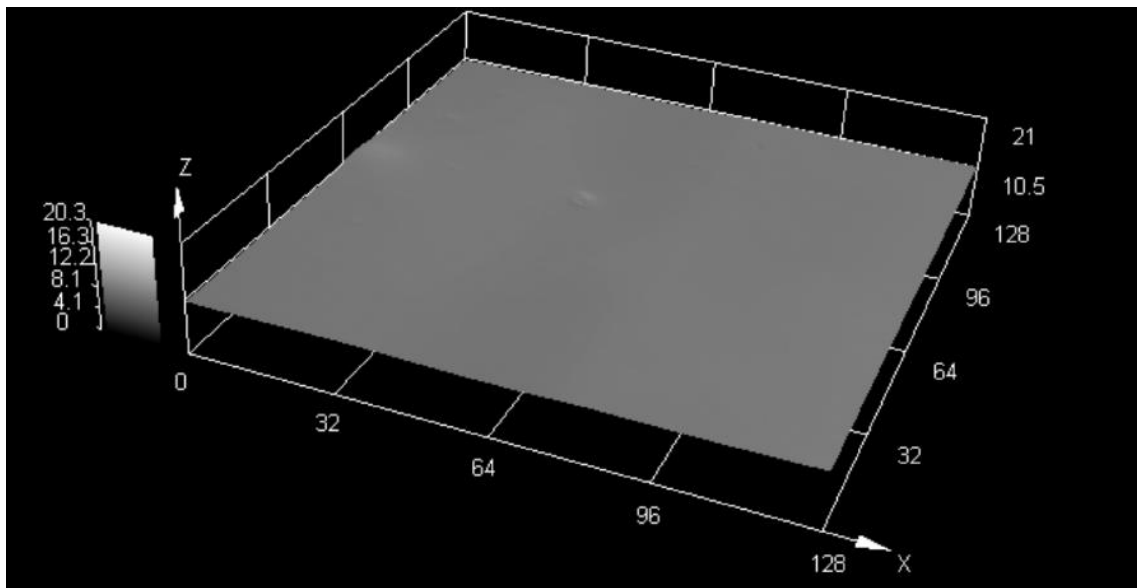


Figura D.50 Micrografia (Confocal) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.011	0.013	0.024	0.016	0.151	0.005	0.006

Figura D.51 Micrografia (Confocal) da amostra 17 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

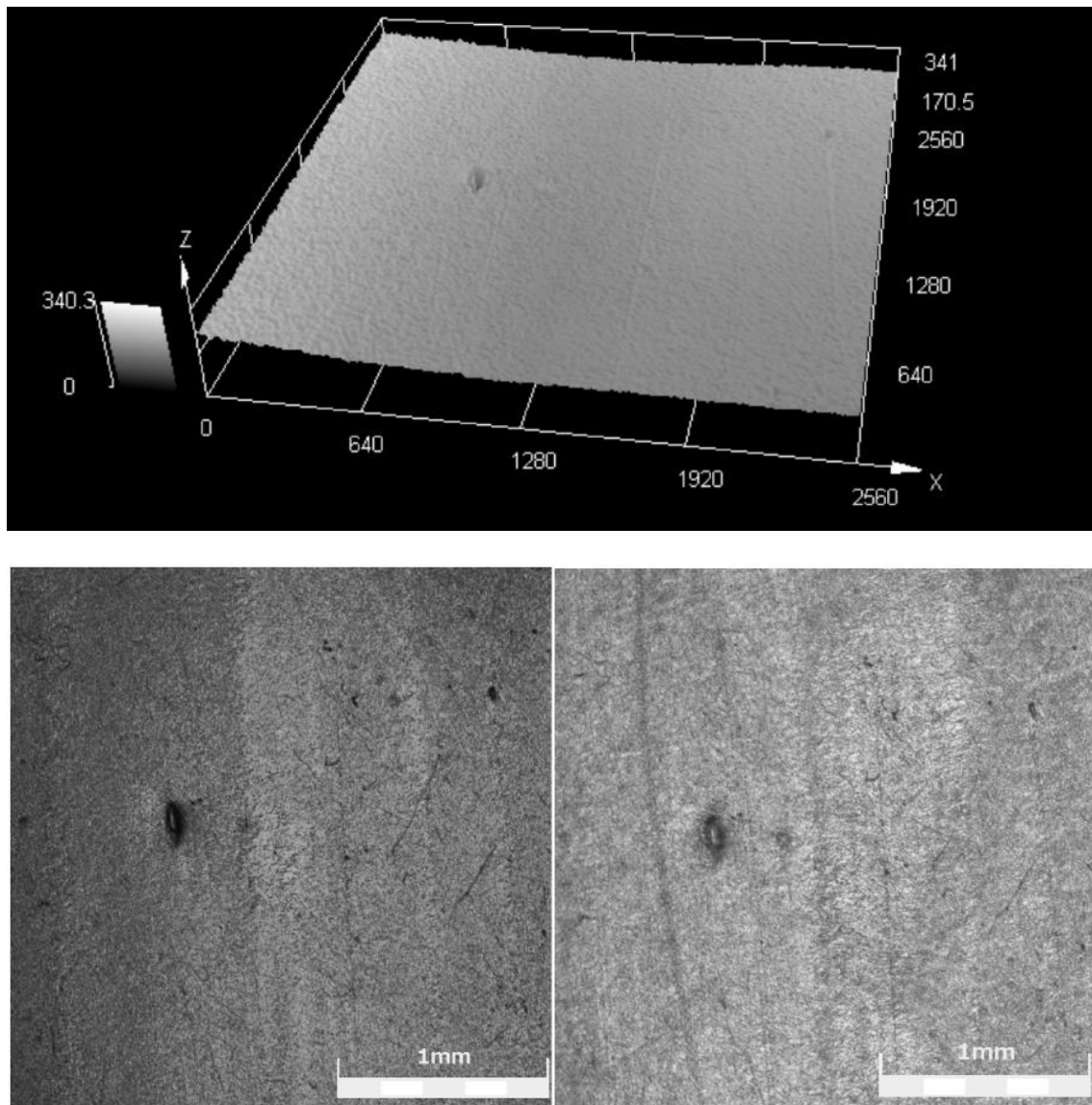


Figura D.52 Micrografia (Confocal) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

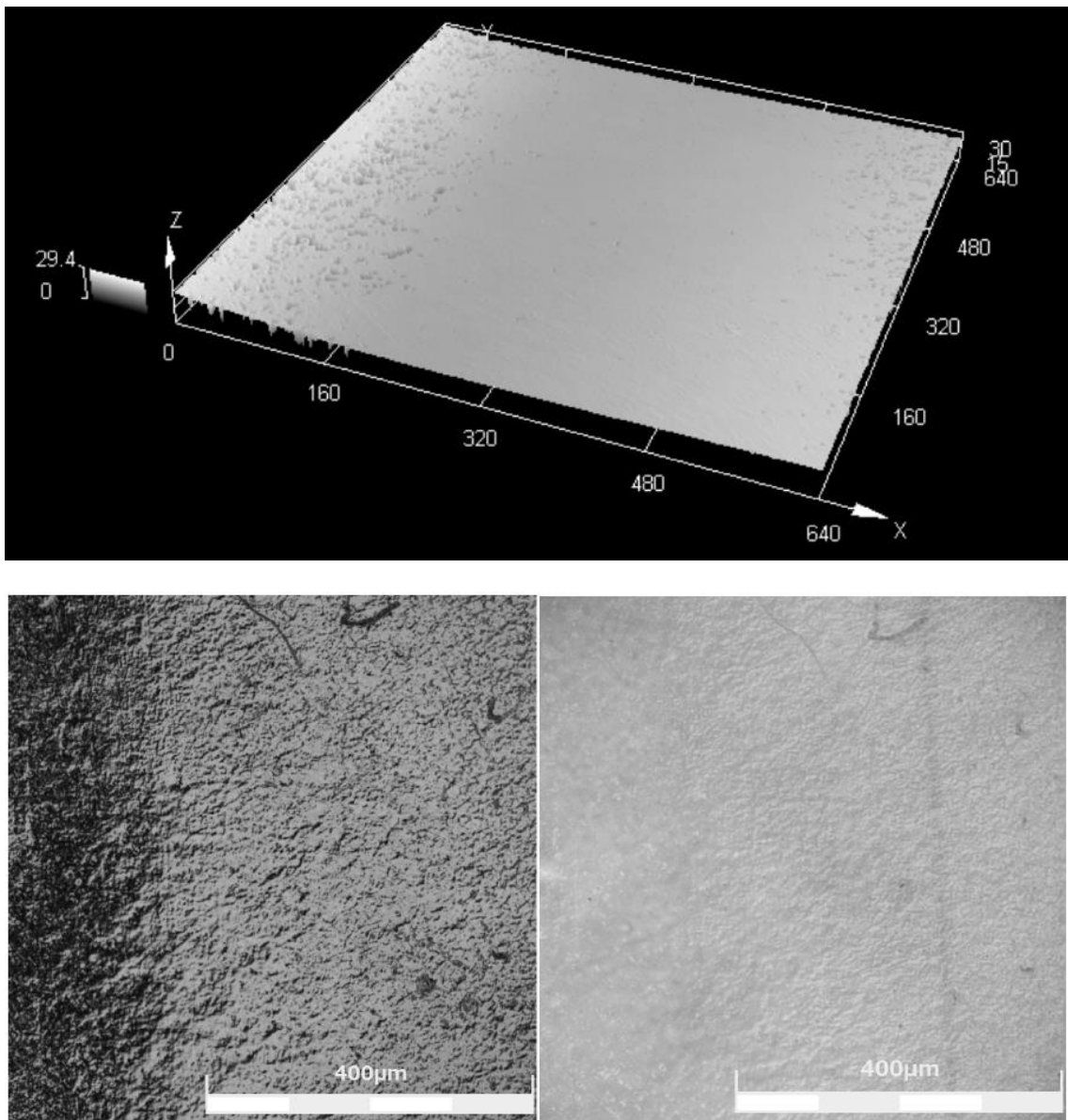
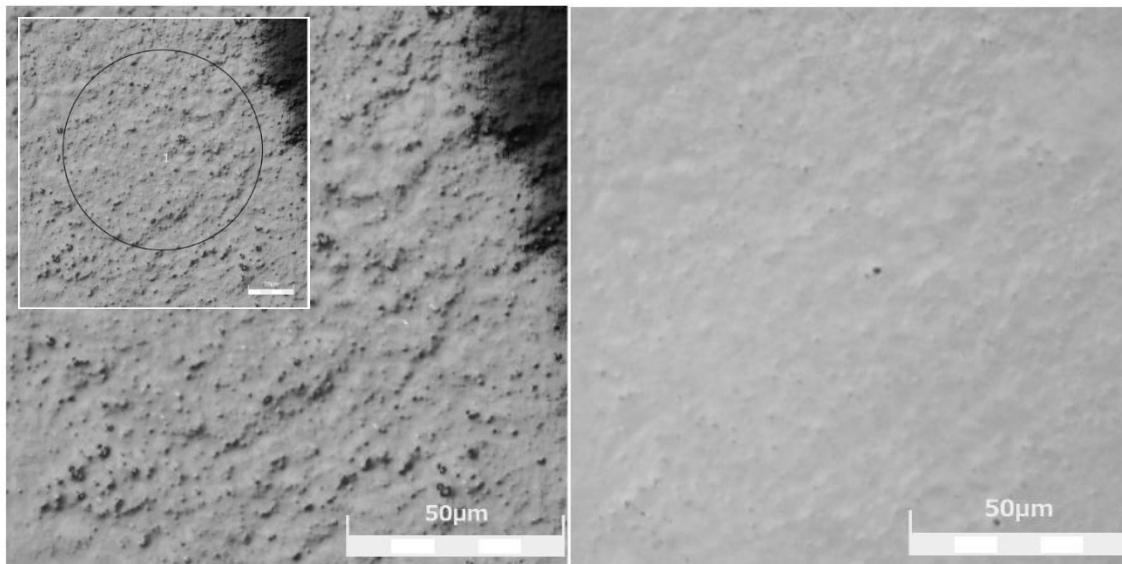
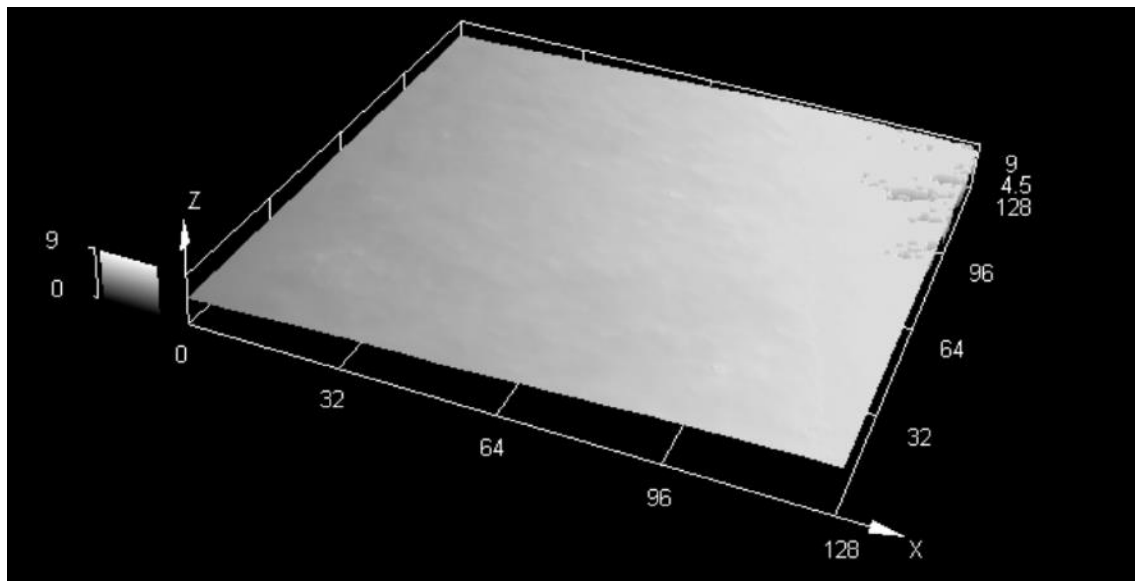


Figura D.53 Micrografia (Confocal) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.021	0.019	0.040	0.021	0.085	0.010	0.012

Figura D.54 Micrografia (Confocal) da amostra 18 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (8,5%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

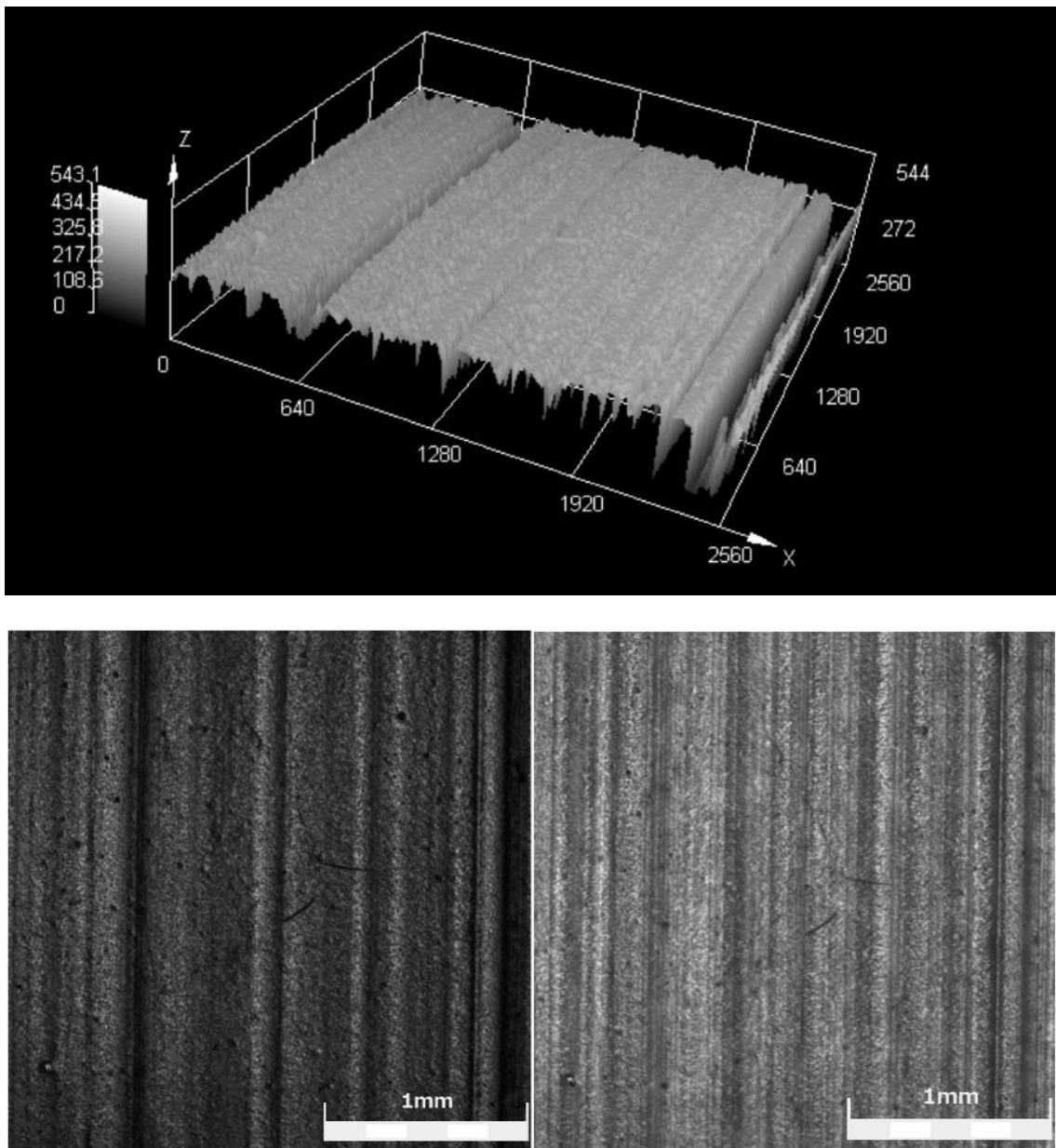


Figura D.55 Micrografia (Confocal) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

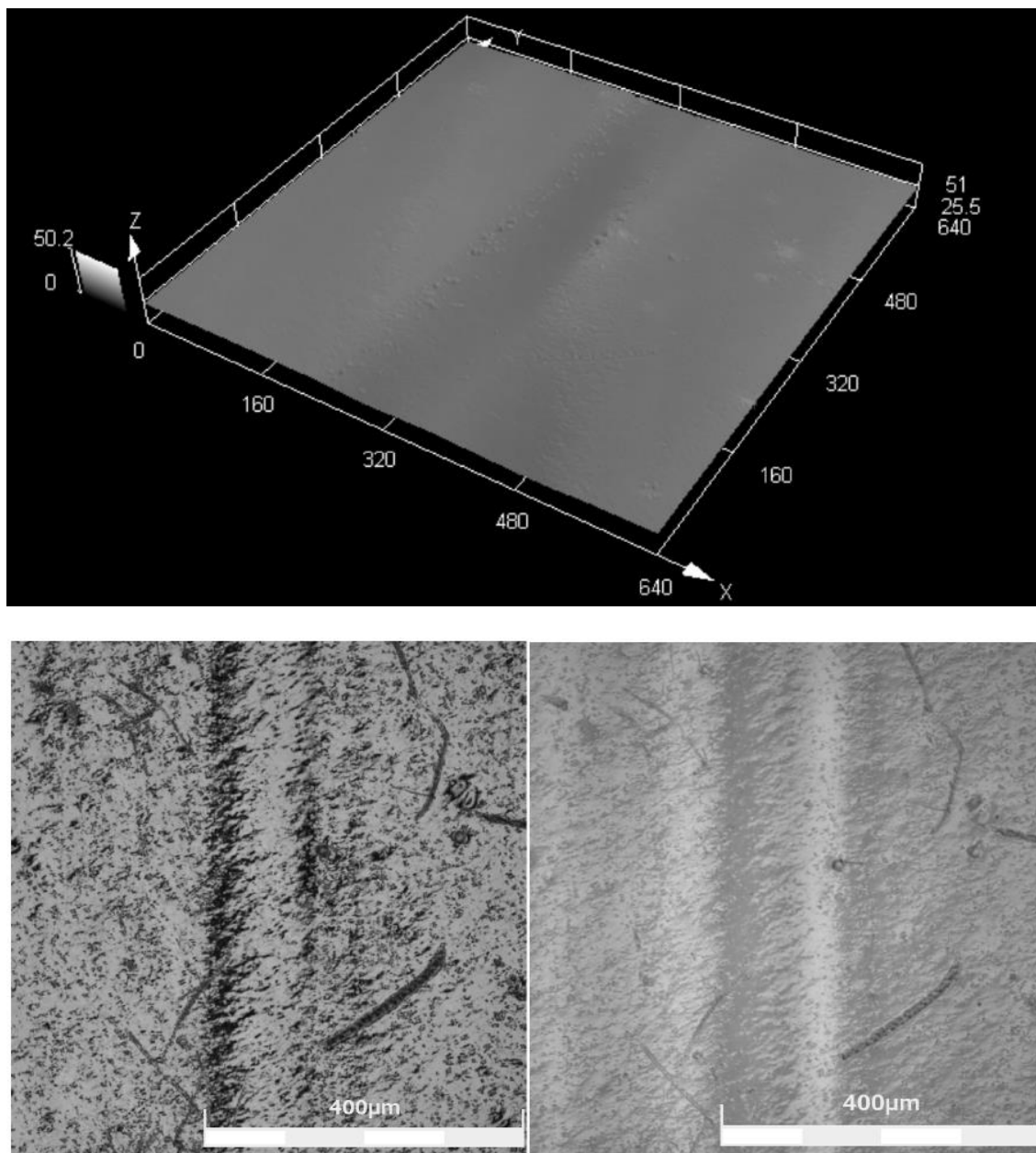
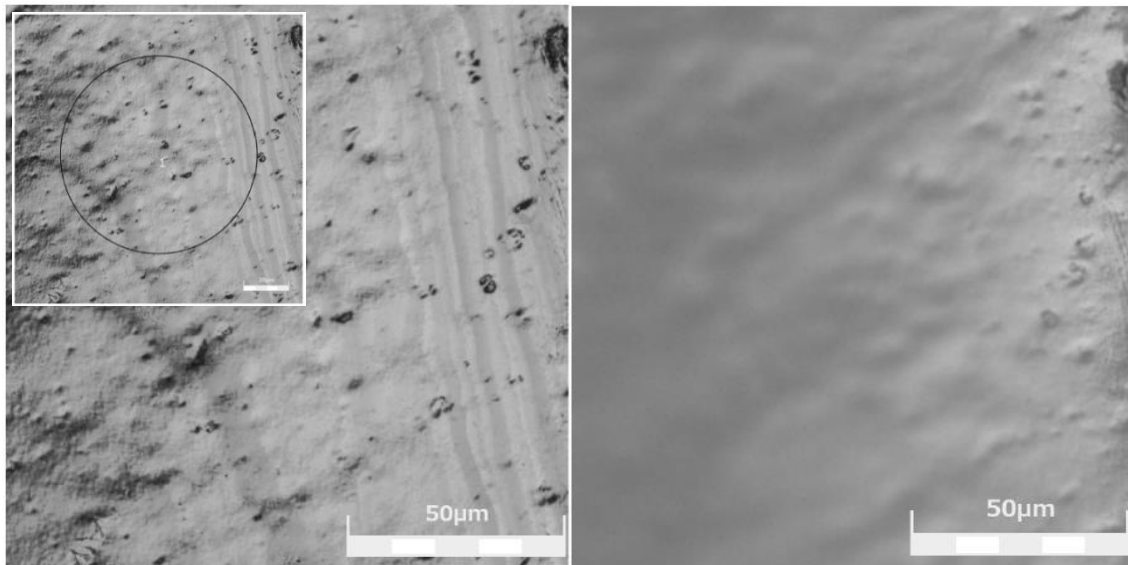
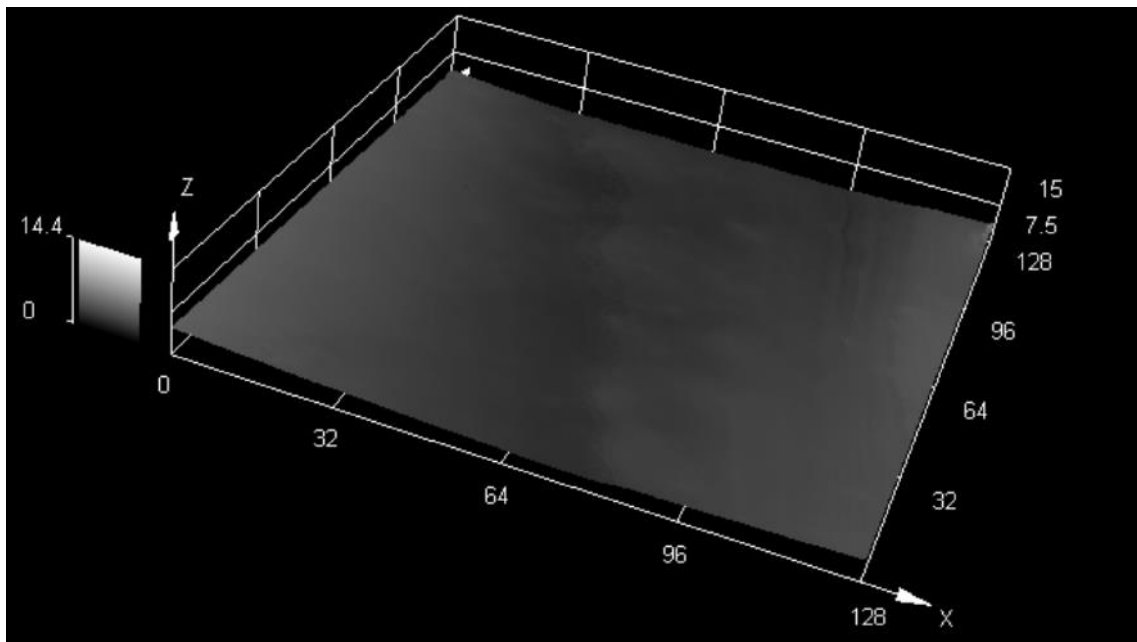


Figura D.56 Micrografia (Confocal) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.036	0.027	0.064	0.025	0.402	0.011	0.015

Figura D.57 Micrografia (Confocal) da amostra 19 do nanocompósito de LLDPE (MFI 0,7) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

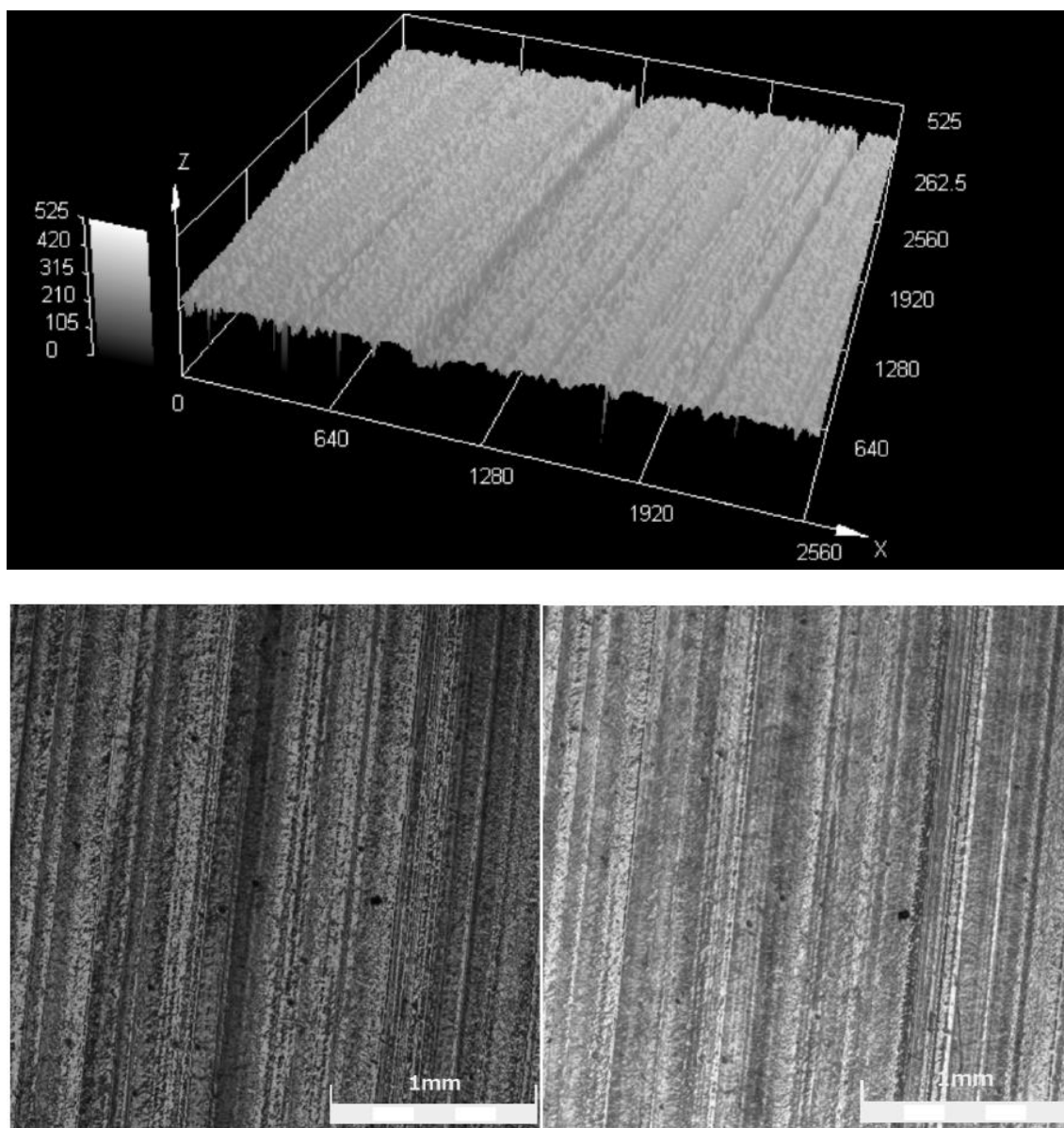


Figura D.58 Micrografia (Confocal) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

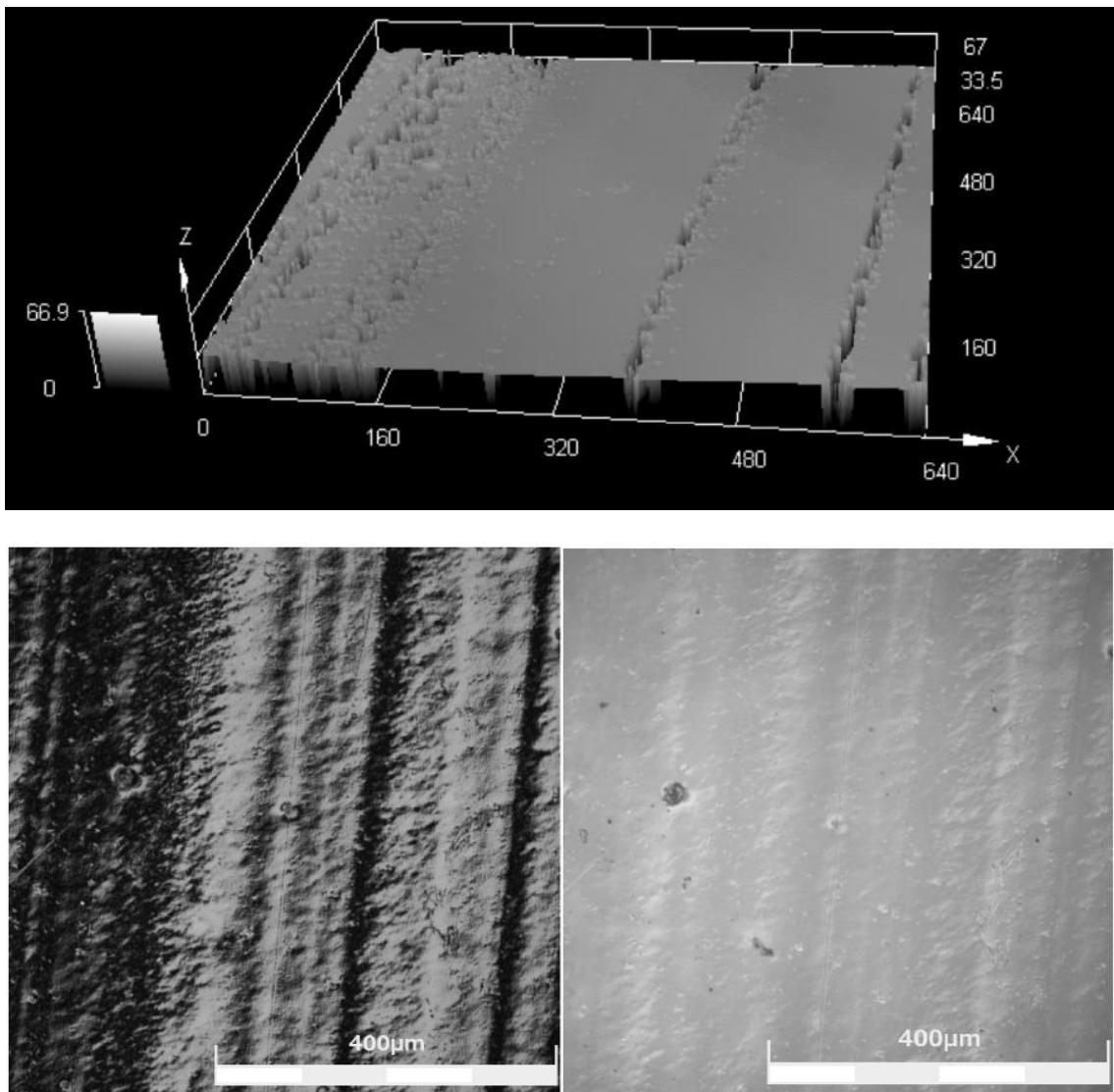


Figura D.59 Micrografia (Confocal) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 µm).

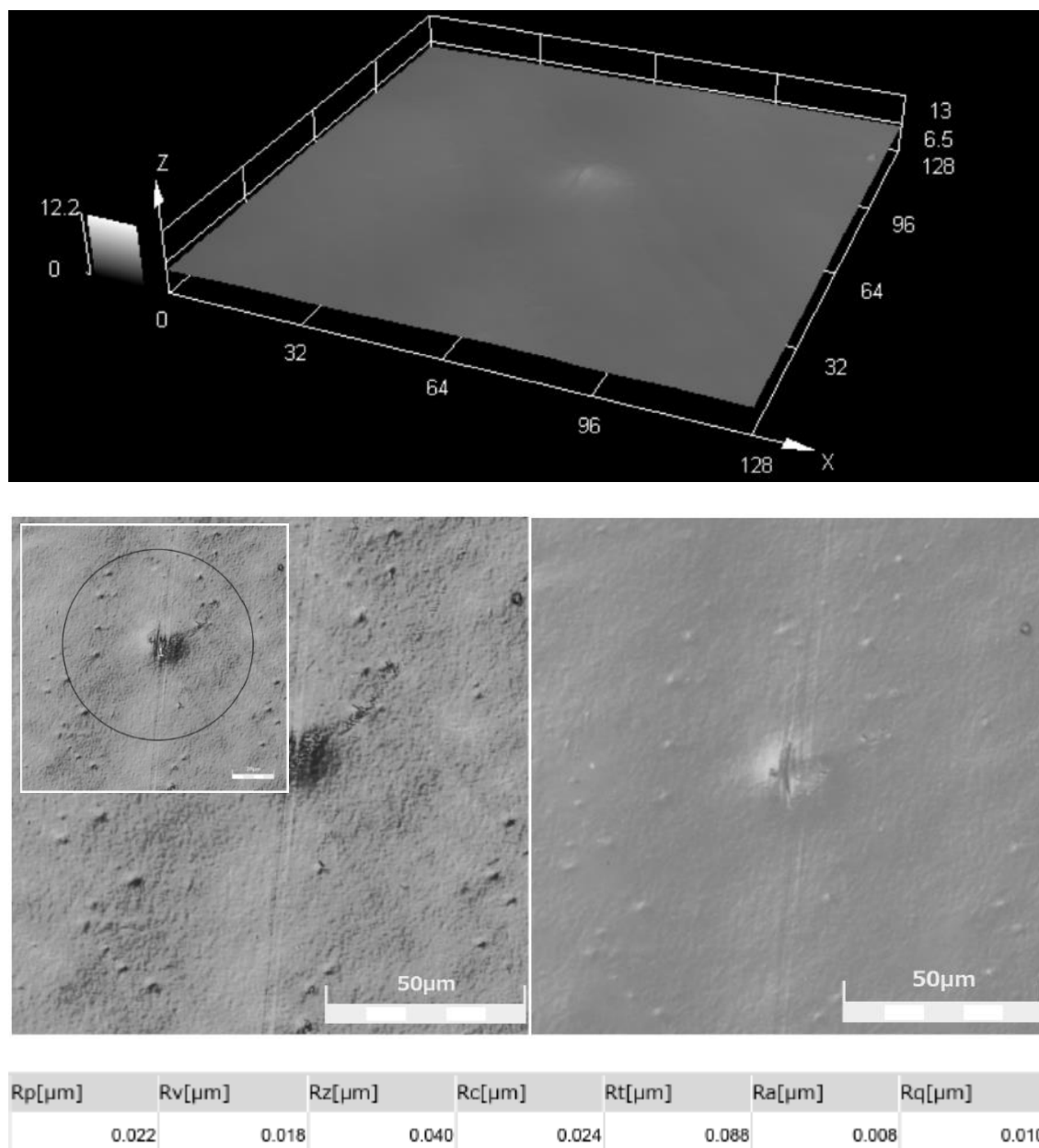


Figura D.60 Micrografia (Confocal) da amostra 20 do nanocompósito de LLDPE (MFI 1,5) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

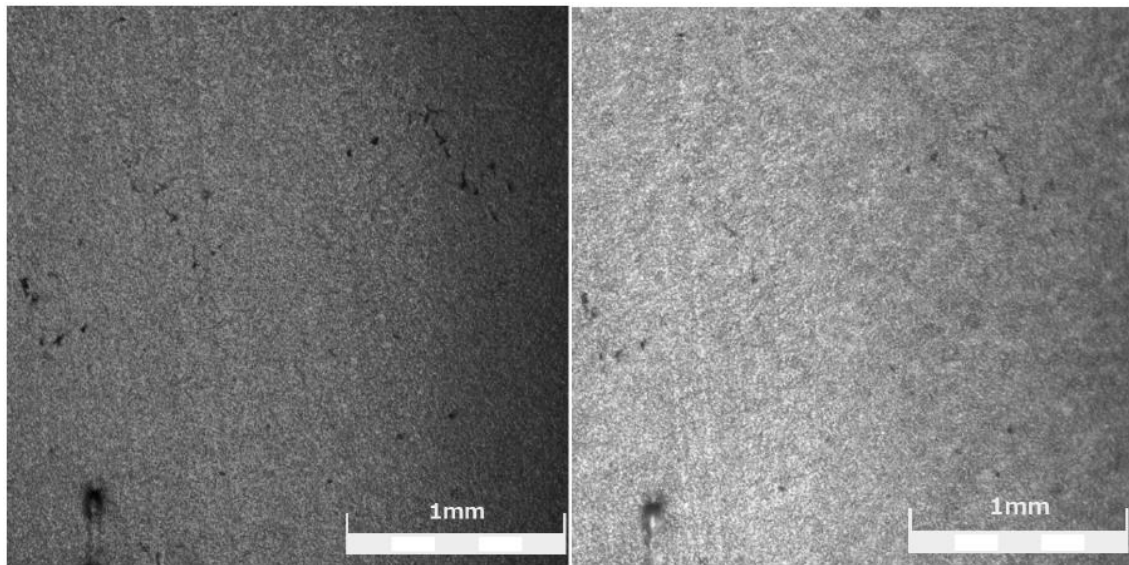
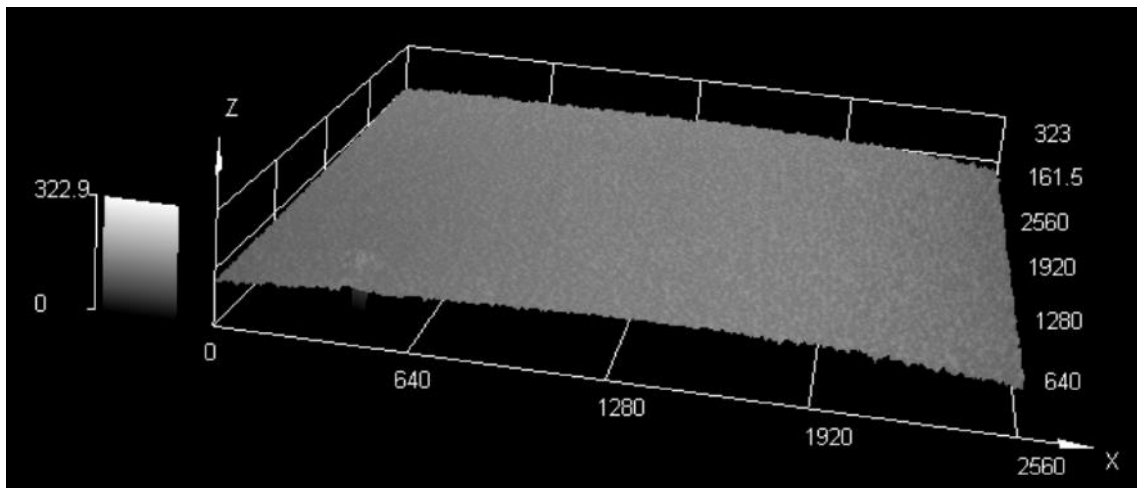


Figura D.61 Micrografia (Confocal) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

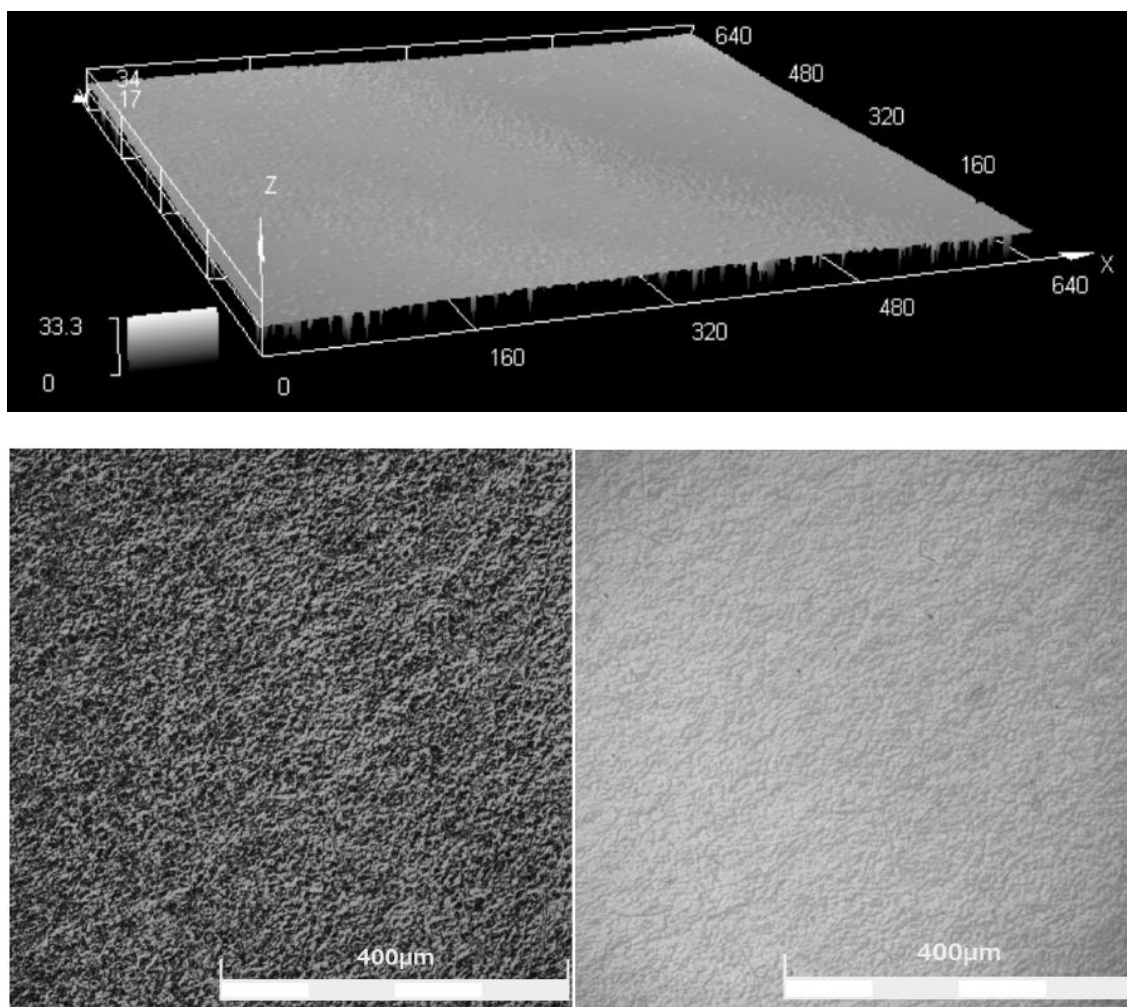
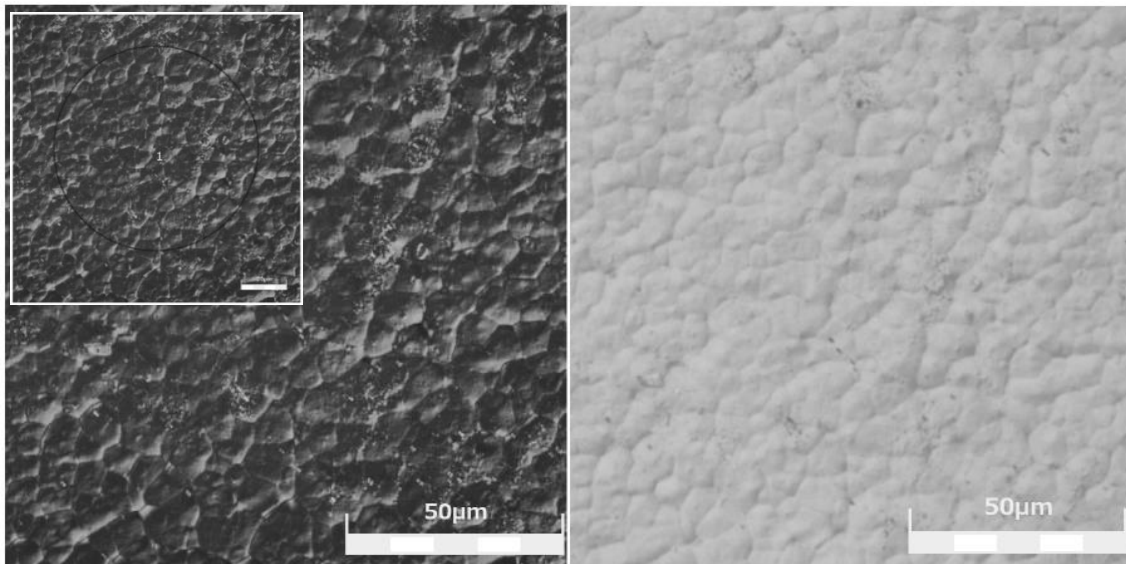
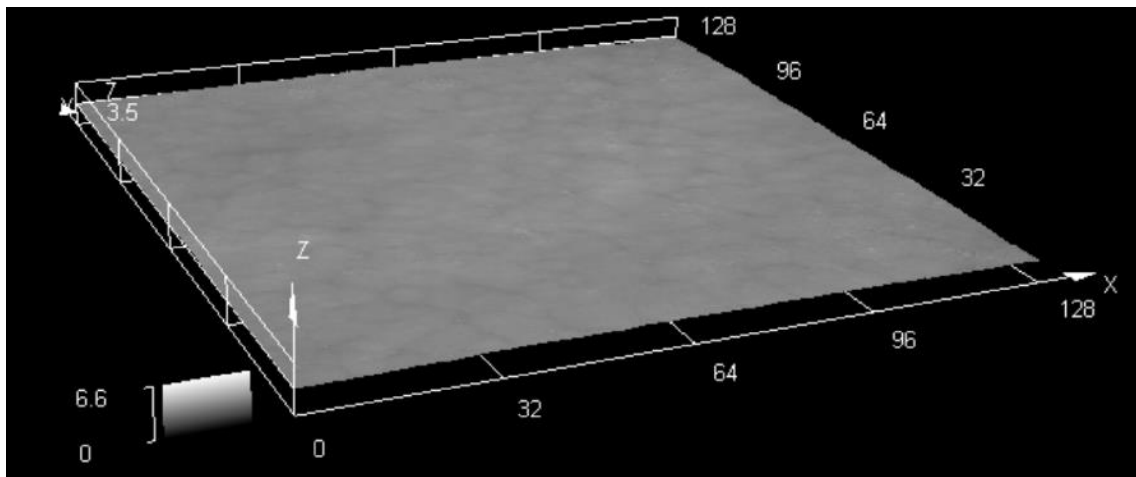


Figura D.62 Micrografia (Confocal) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.068	0.084	0.151	0.084	0.331	0.028	0.033

Figura D.63 Micrografia (Confocal) da amostra 21 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de extrusora (19%VA no EVA/3,5%OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

Apêndice E - Referente ao item 4.20 do capítulo 4 (Etapa 3C - Análise termogravimétrica dos pós concentrados de EVA/OMMT obtidos pelos processos de *spray drying*, Drais e mistura em extrusora na concentração 3:1, 1:1 e 1:3 em massa de EVA/OMMT)

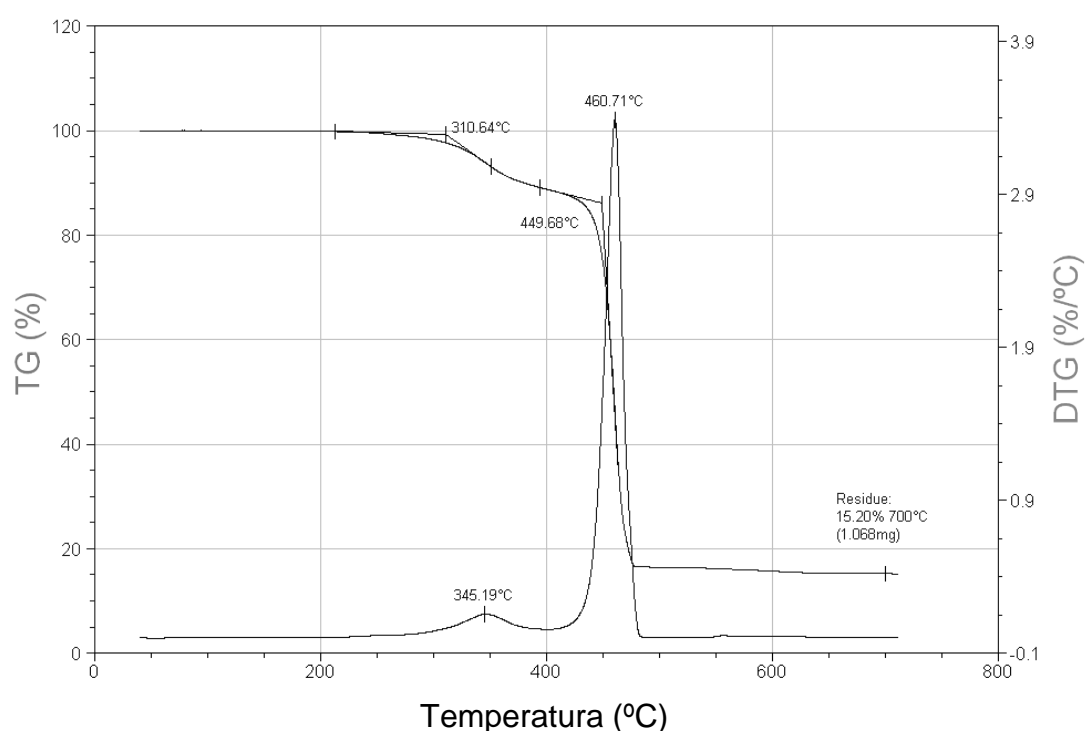


Figura E.1 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

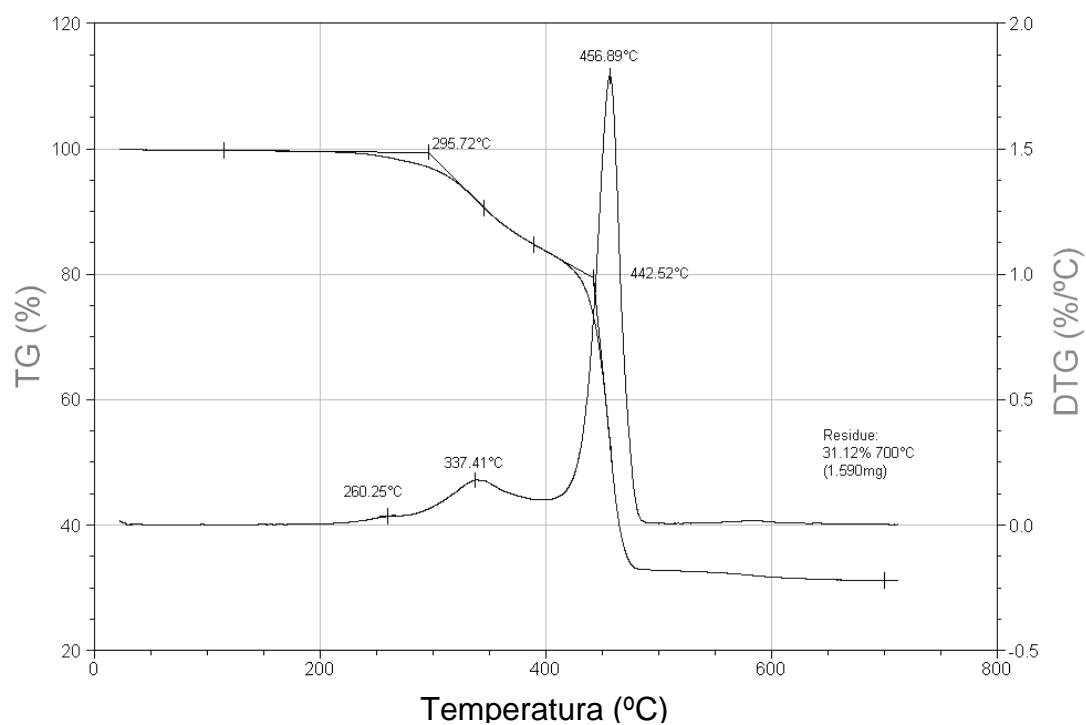


Figura E.2 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

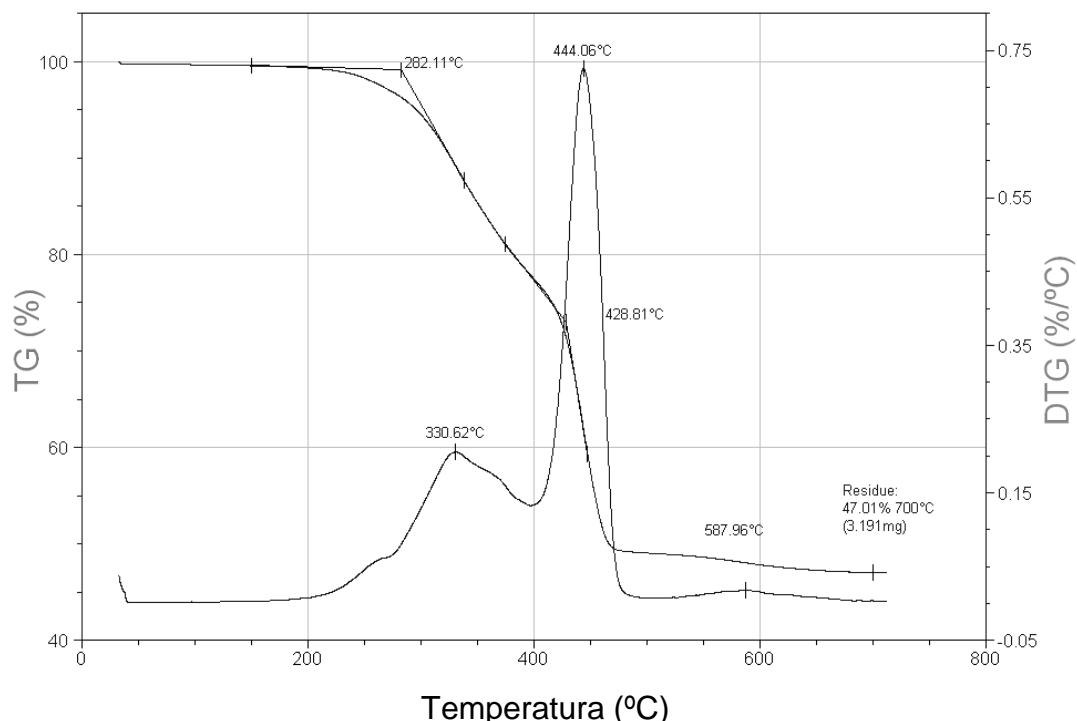


Figura E.3 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

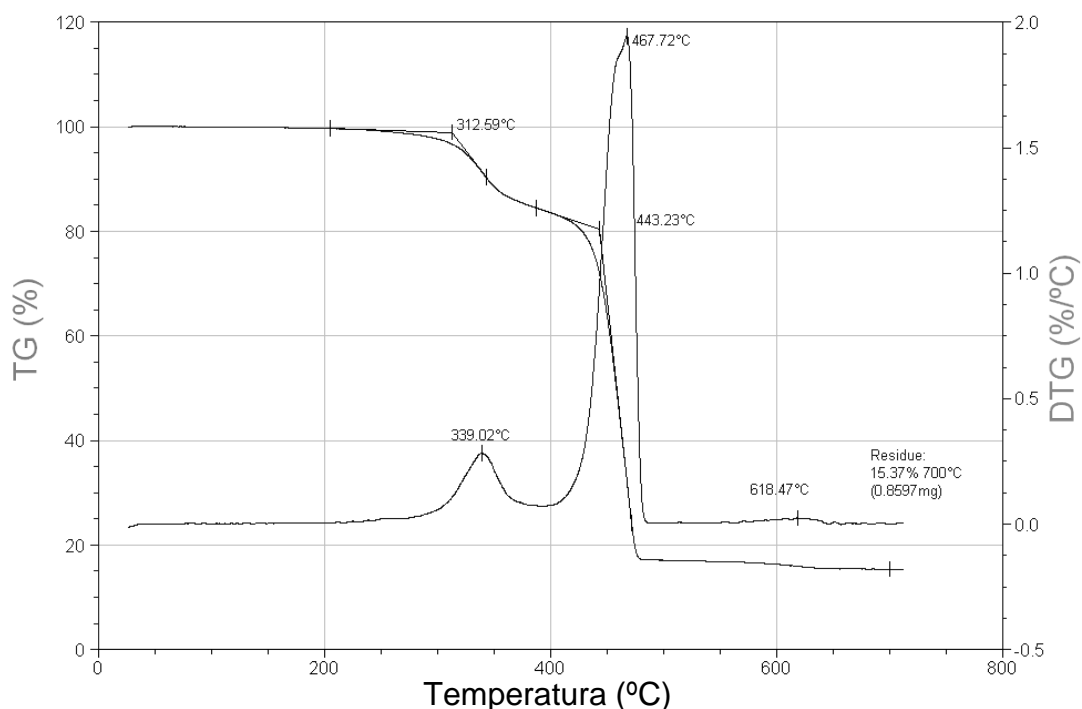


Figura E.4 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

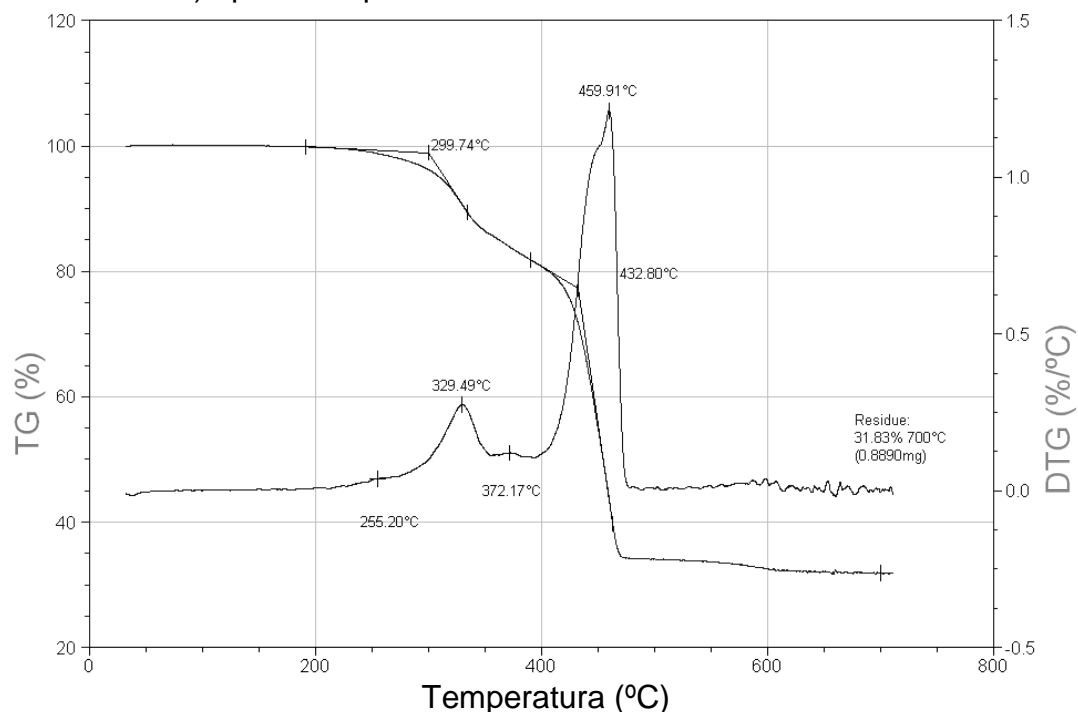


Figura E.5 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

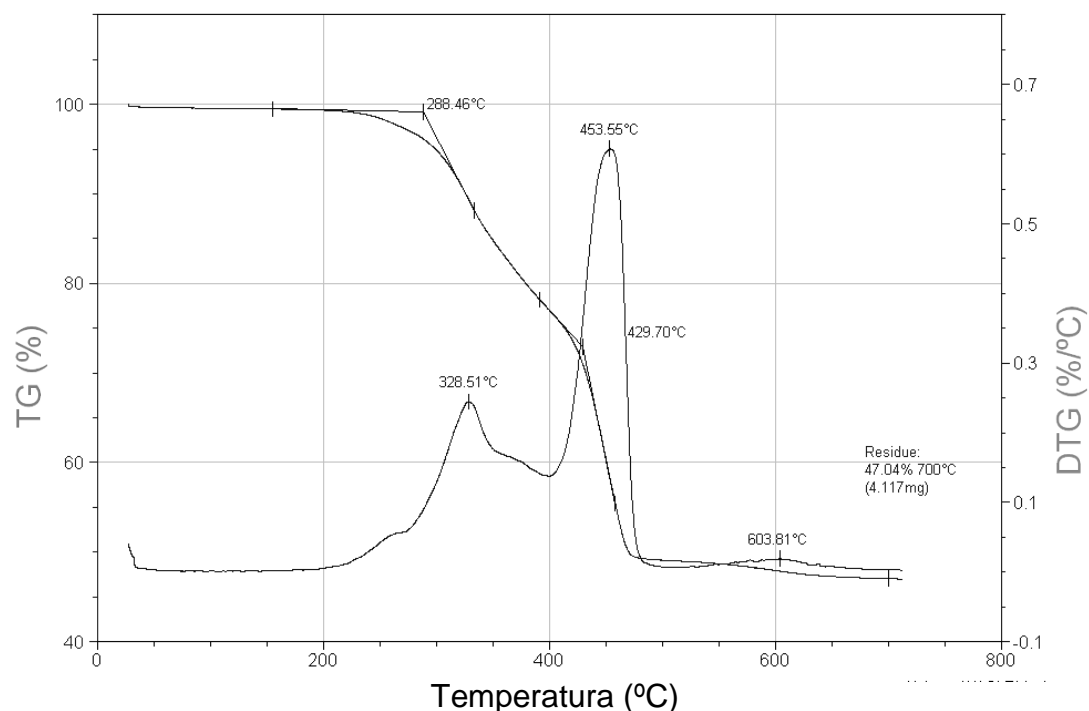


Figura E.6 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de *spray drying* (SD) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

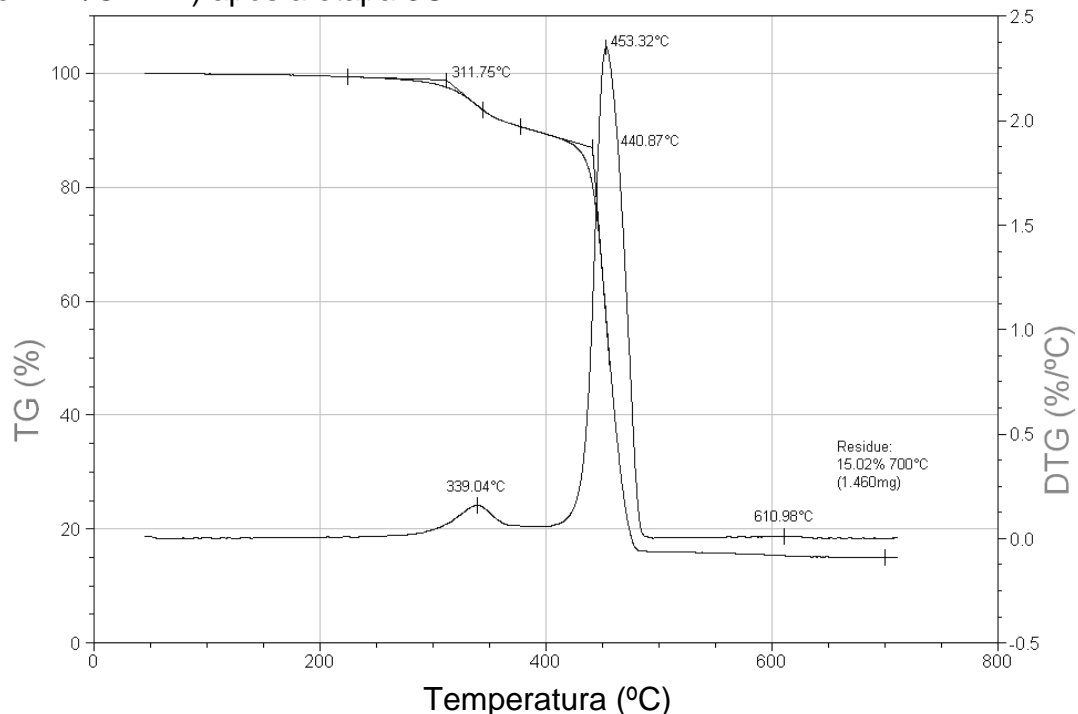


Figura E.7 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

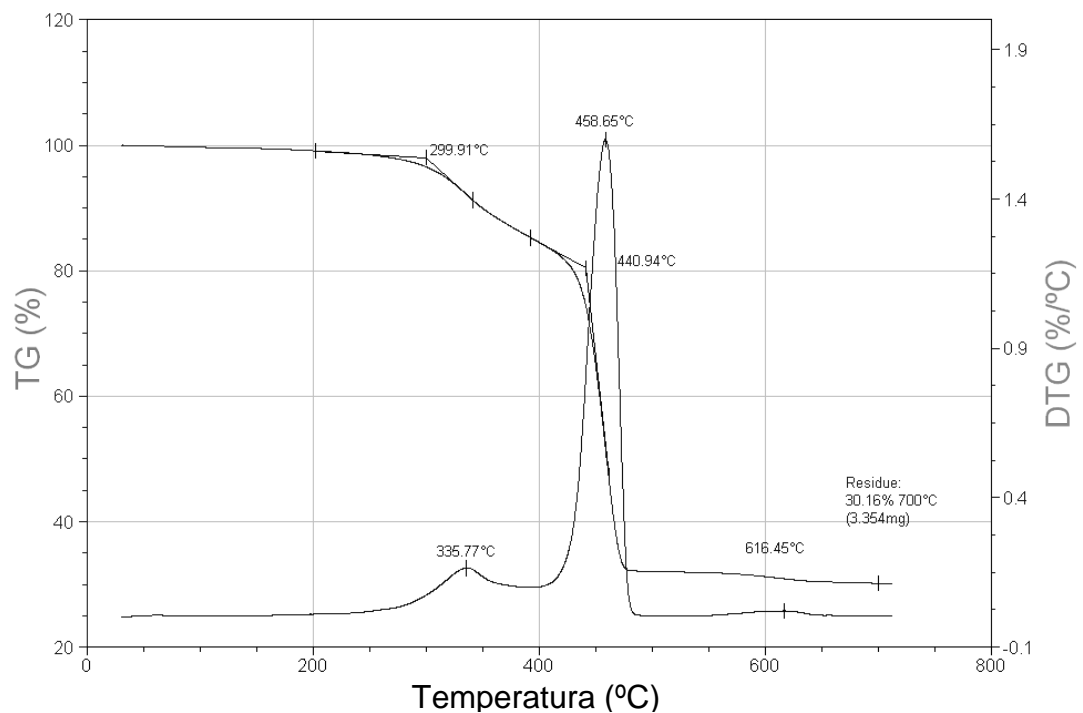


Figura E.8 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

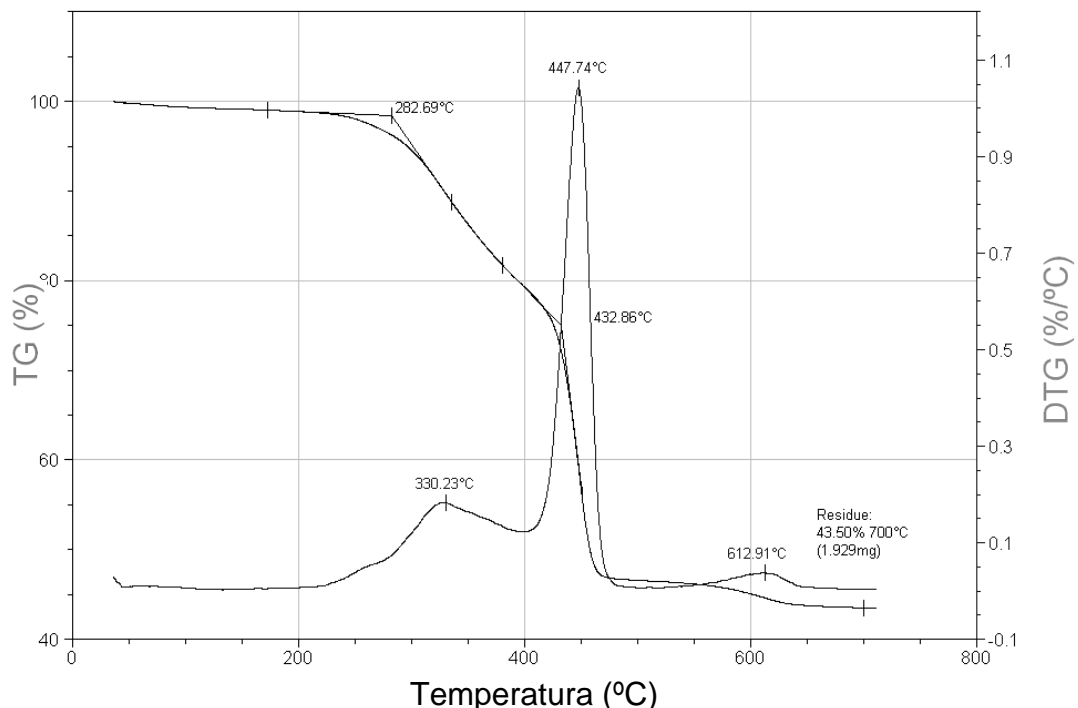


Figura E.9 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

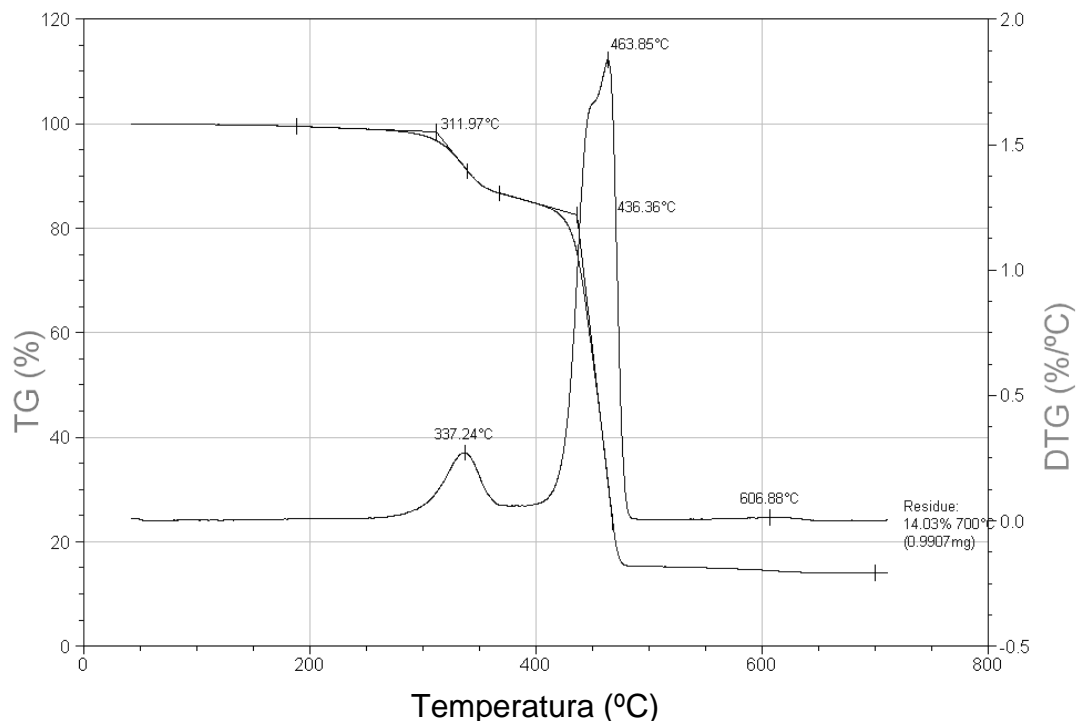


Figura E.10 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

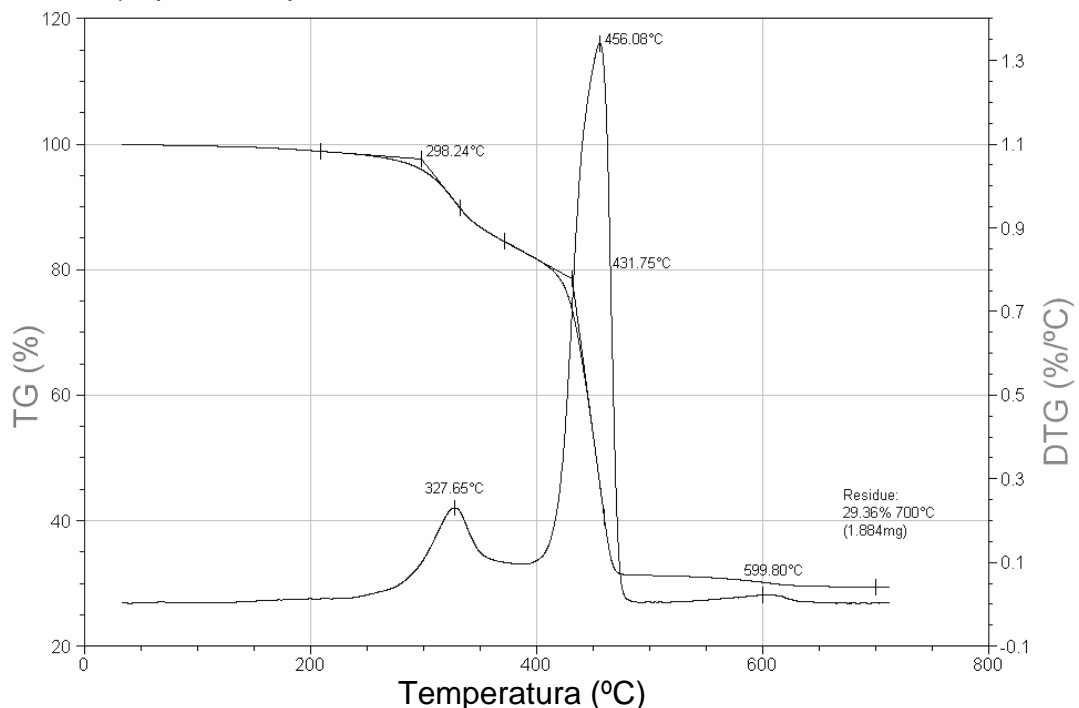


Figura E.11 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Drais (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

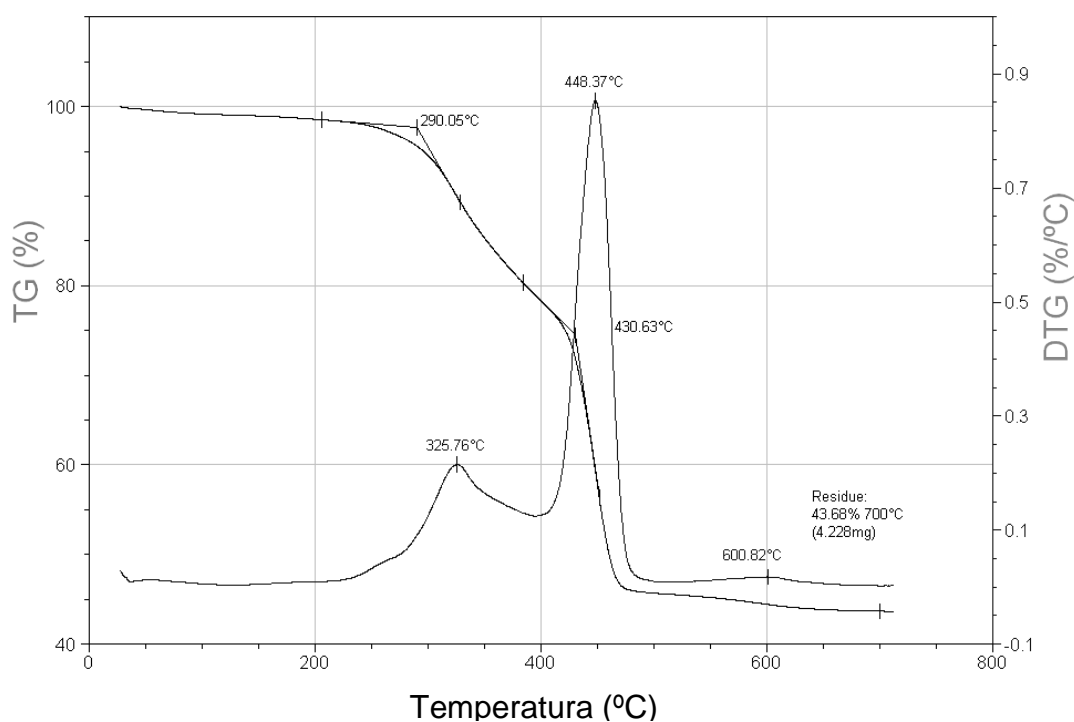


Figura E.12 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Draï (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:3 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

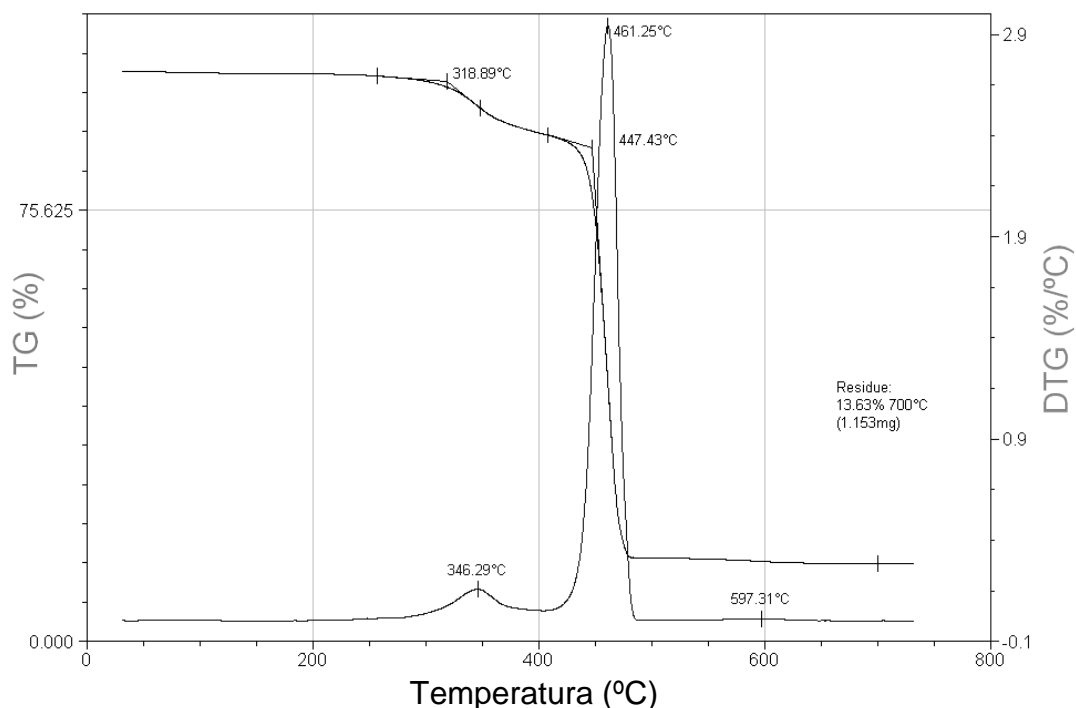


Figura E.13 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

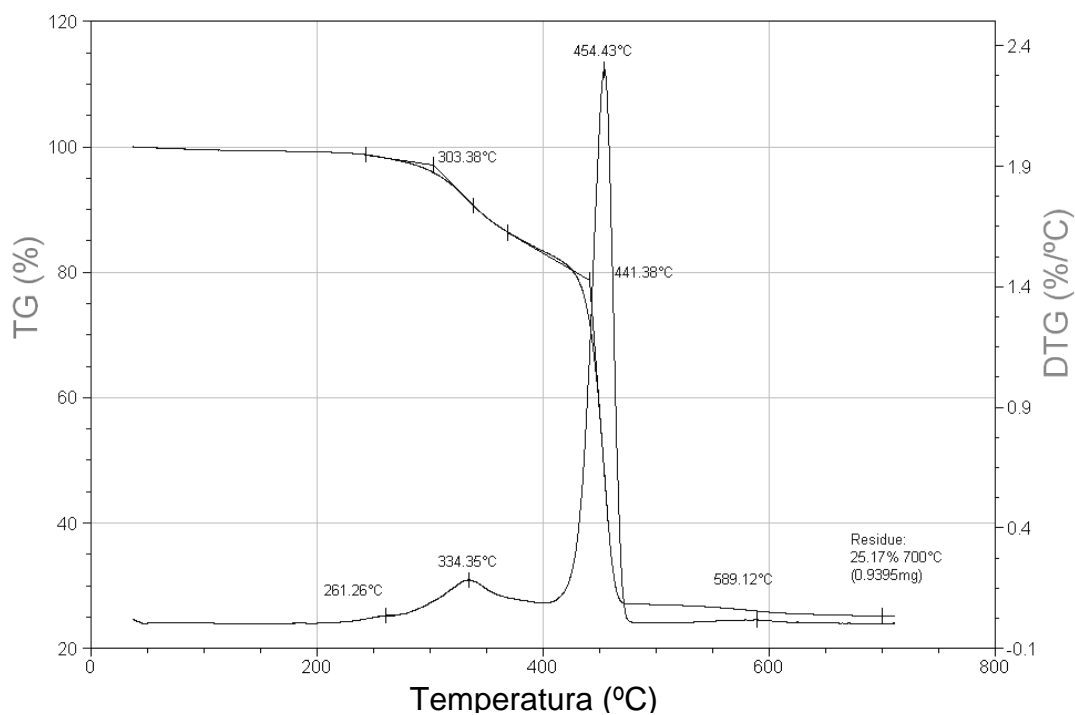


Figura E.14 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 8,5%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

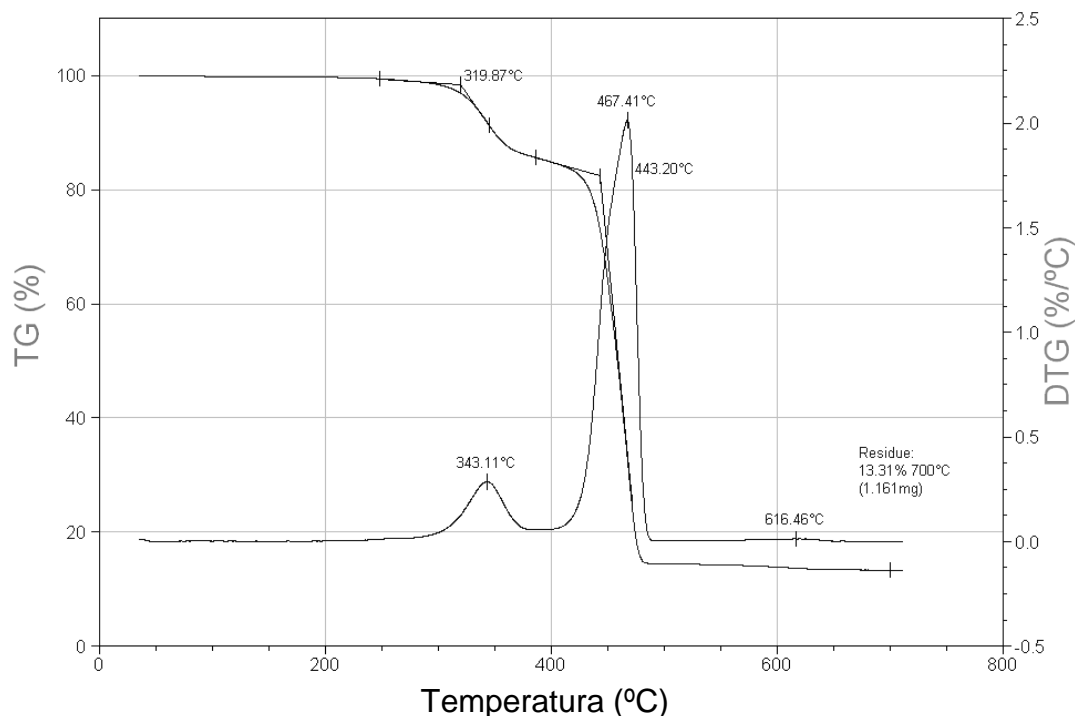


Figura E.15 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de Draï (DS) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (3:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

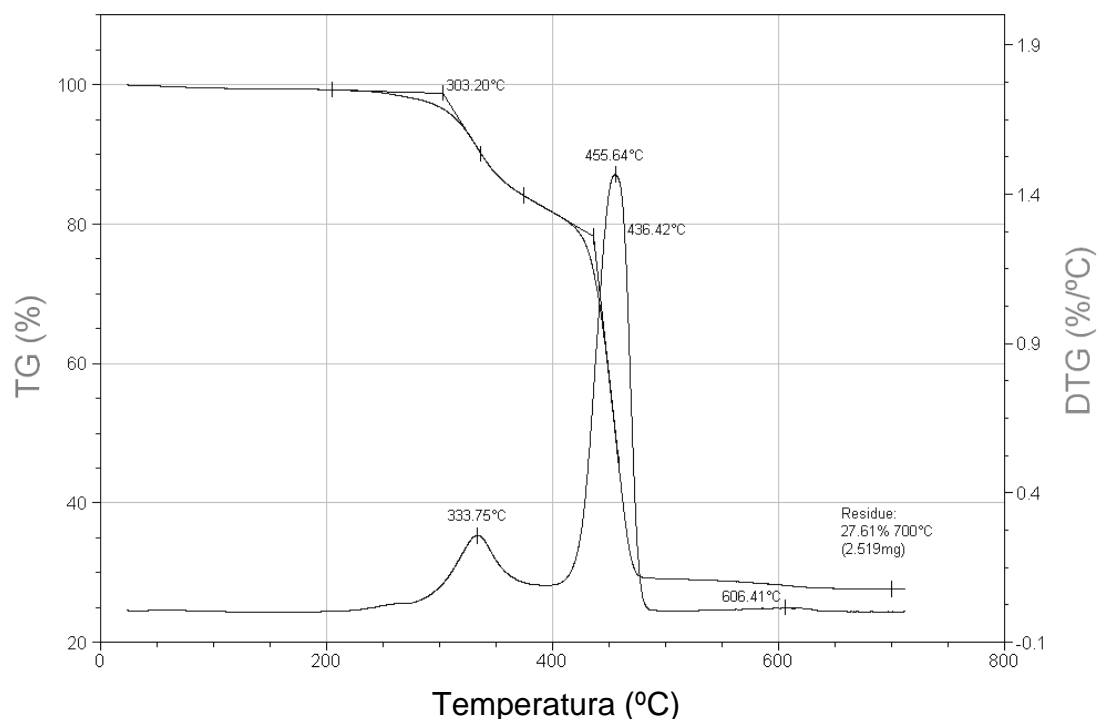


Figura E.16 Curvas de TGA e derivada (DTGA) do pó concentrado de extrusora (EX) obtido pela mistura de OMMT com EVA de 19%VA (1:1 em massa de EVA/OMMT) após a etapa 3C.

Apêndice F - Referente ao item 4.24 do capítulo 4 (Etapa 3D - Calorimetria exploratória diferencial dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA)

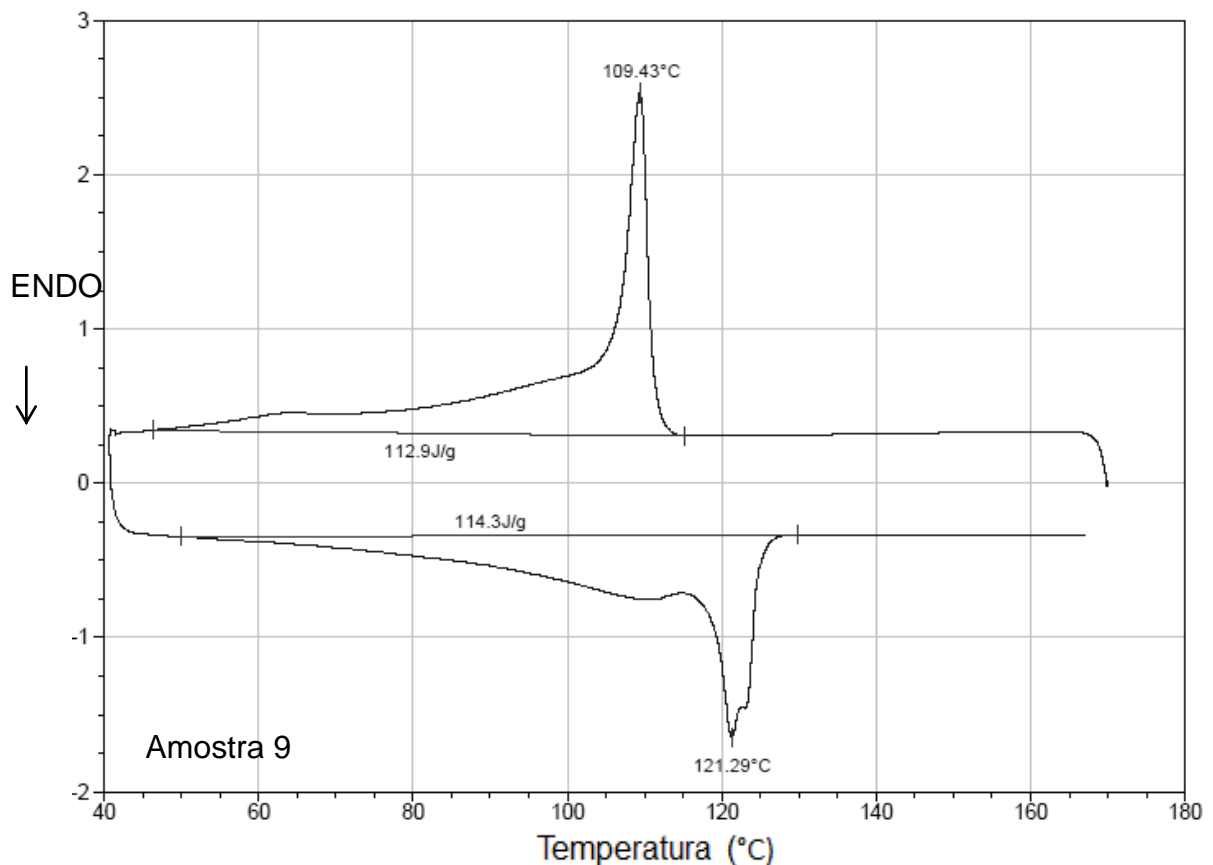


Figura F.1 Termogramas de DSC da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 3,5%OMMT; 1:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

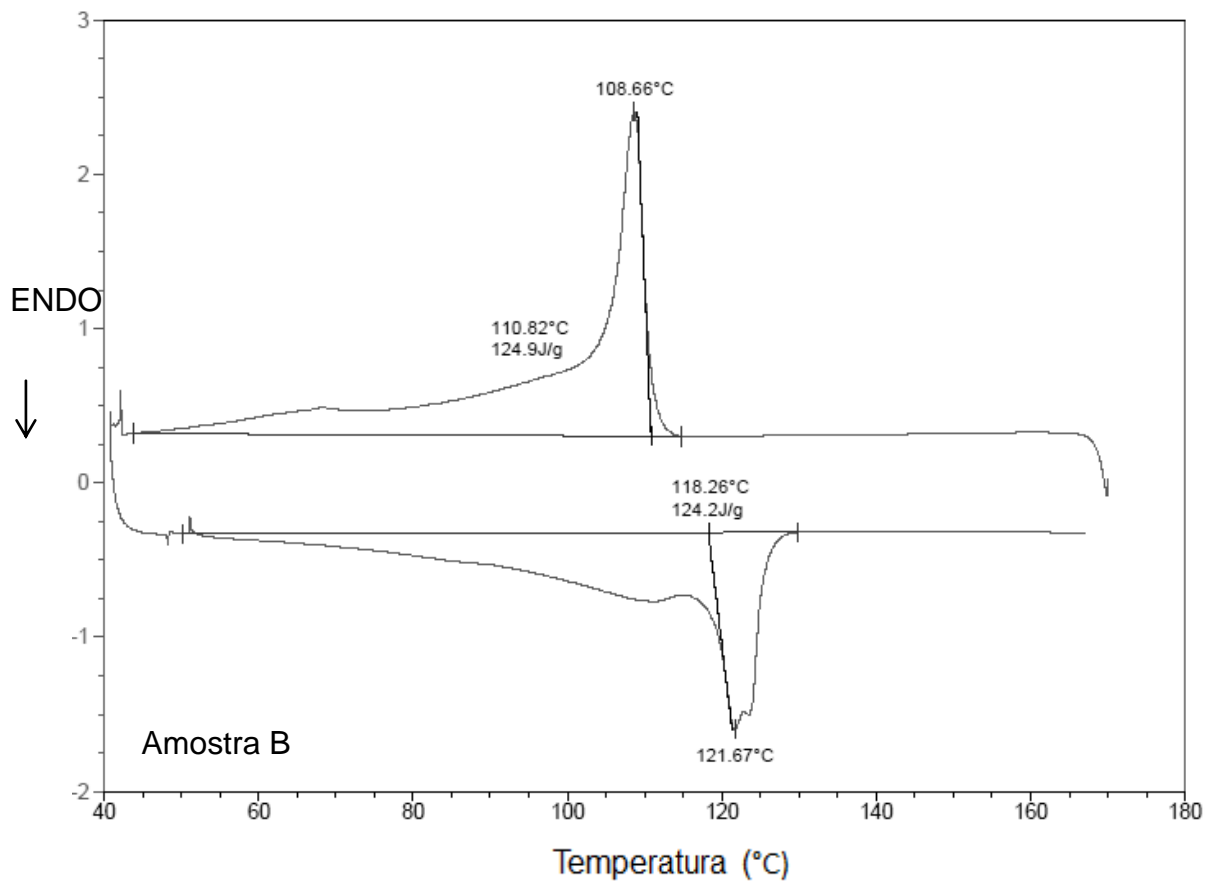


Figura F.2 Termogramas de DSC da amostra B de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

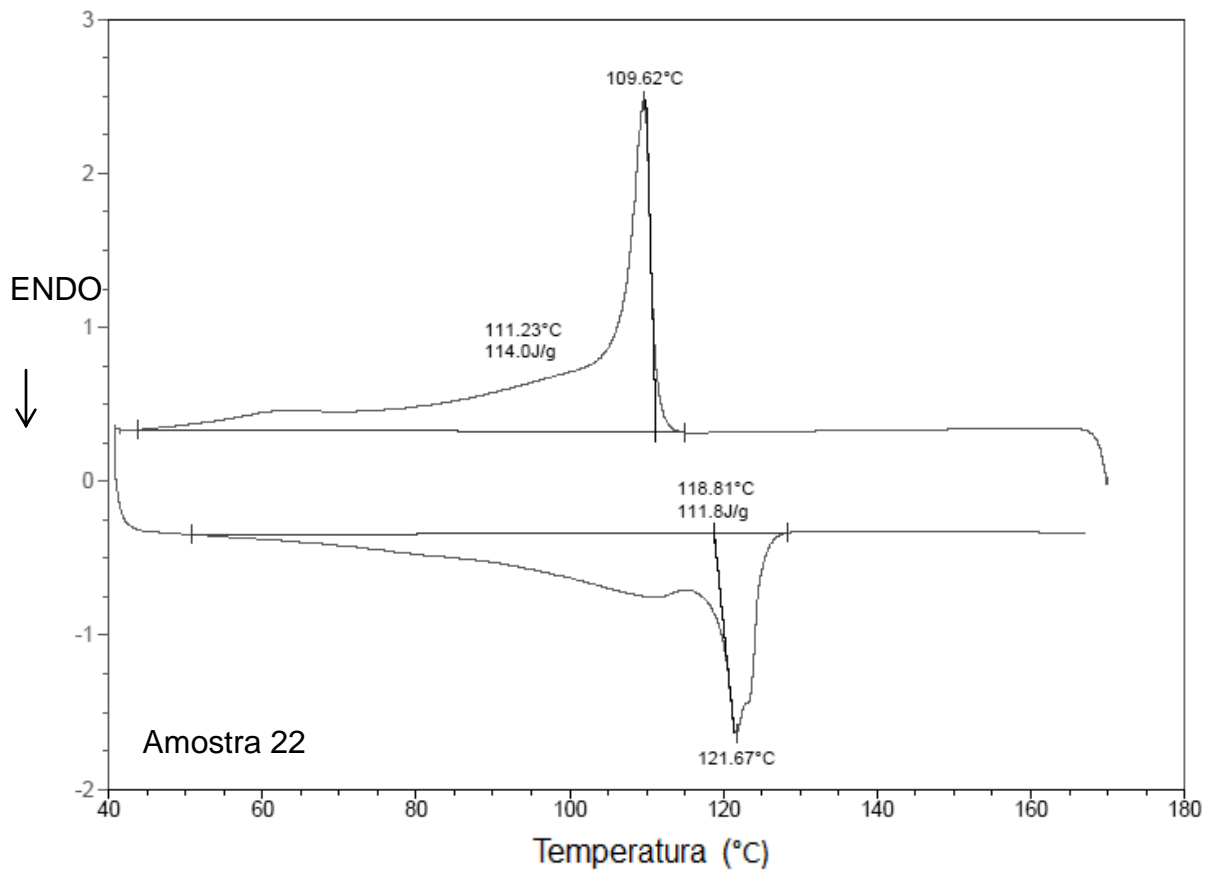


Figura F.3 Termogramas de DSC da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 5%OMMT; 1:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

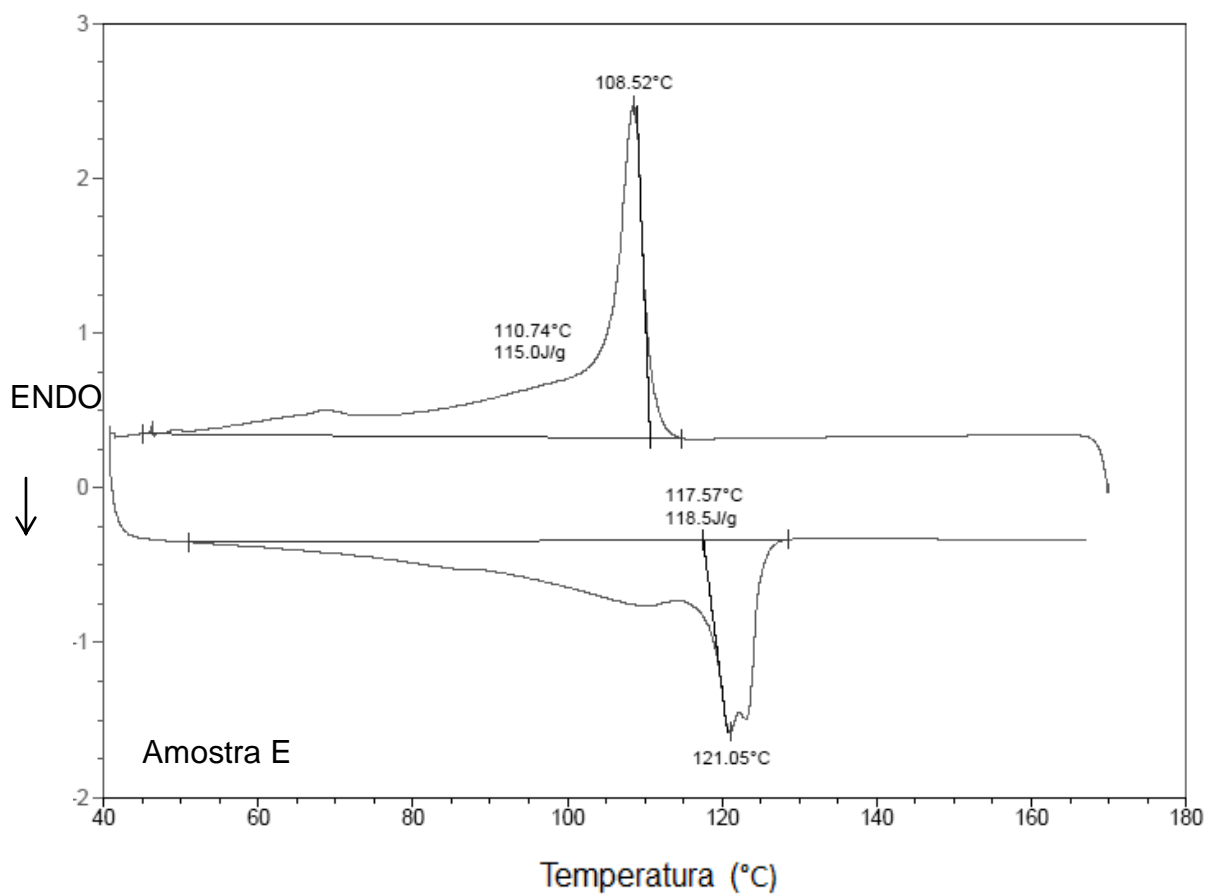


Figura F.4 Termogramas de DSC da amostra E de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

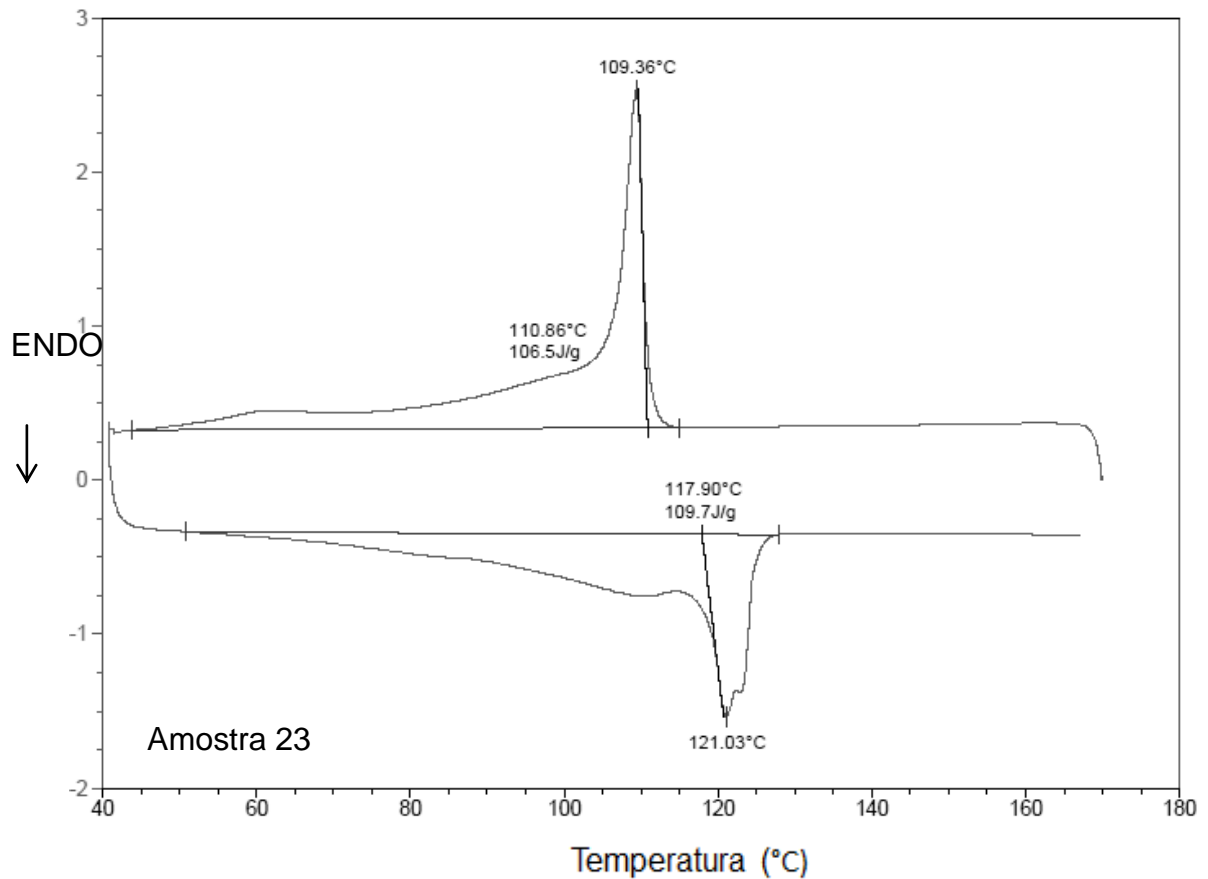


Figura F.5 Termogramas de DSC da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 7%OMMT; 1:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

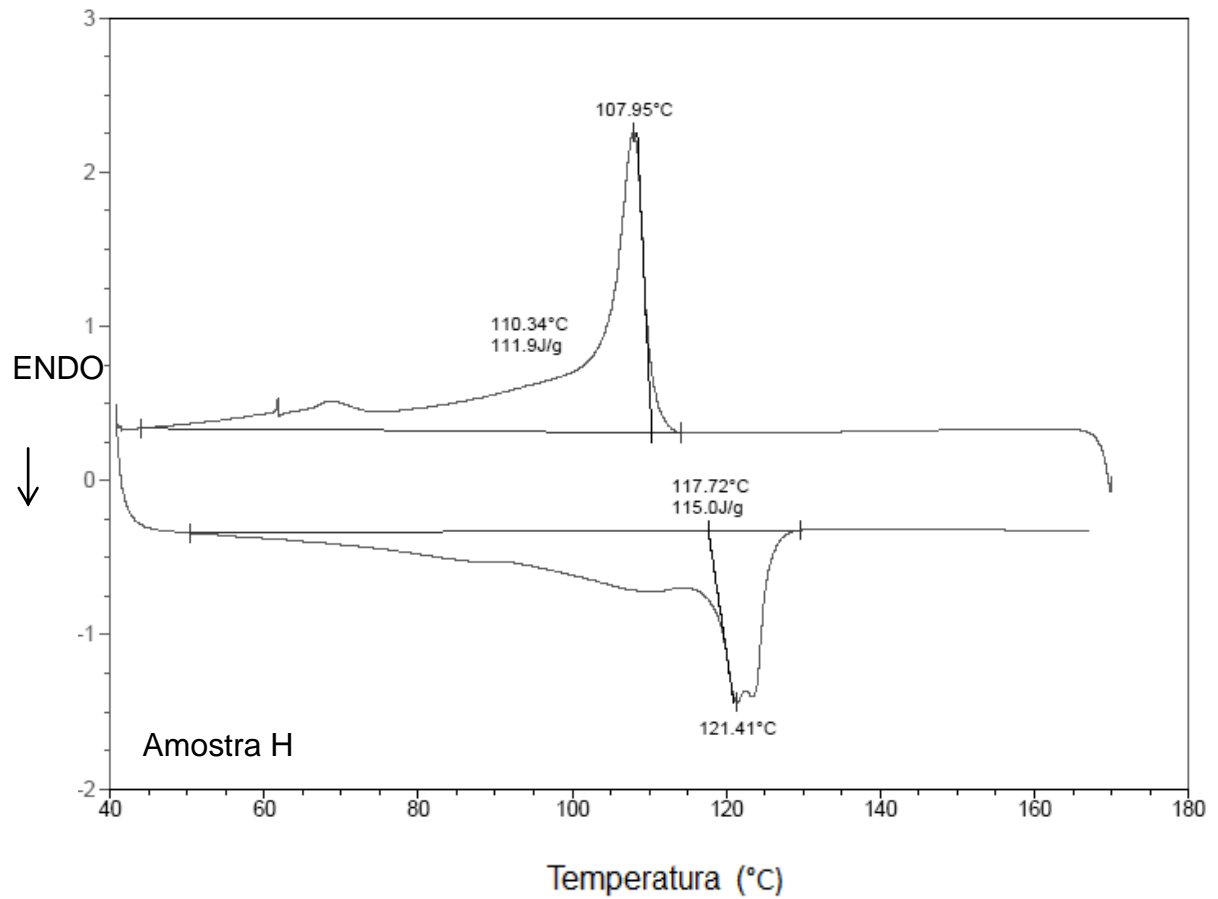


Figura F.6 Termogramas de DSC da amostra H de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

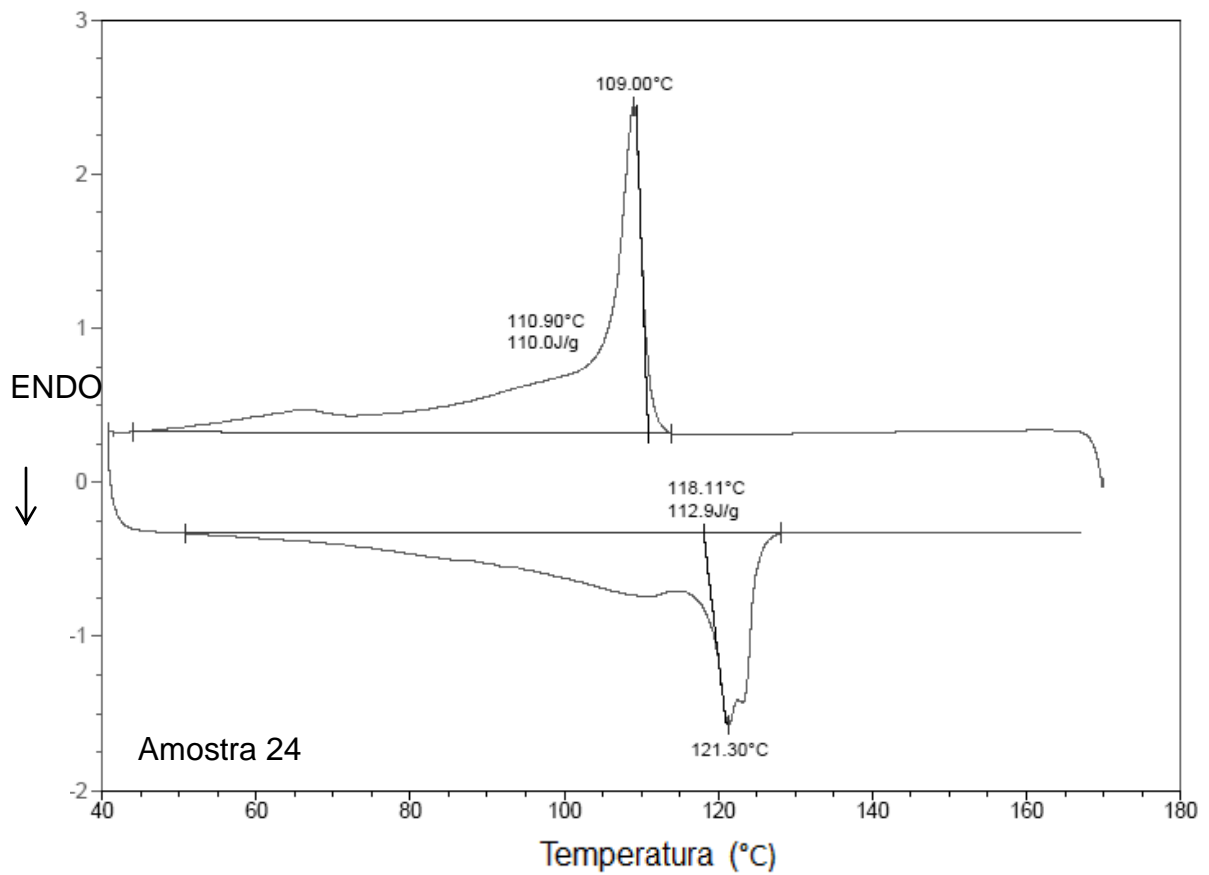


Figura F.7 Termogramas de DSC da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 3,5%OMMT; 3:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

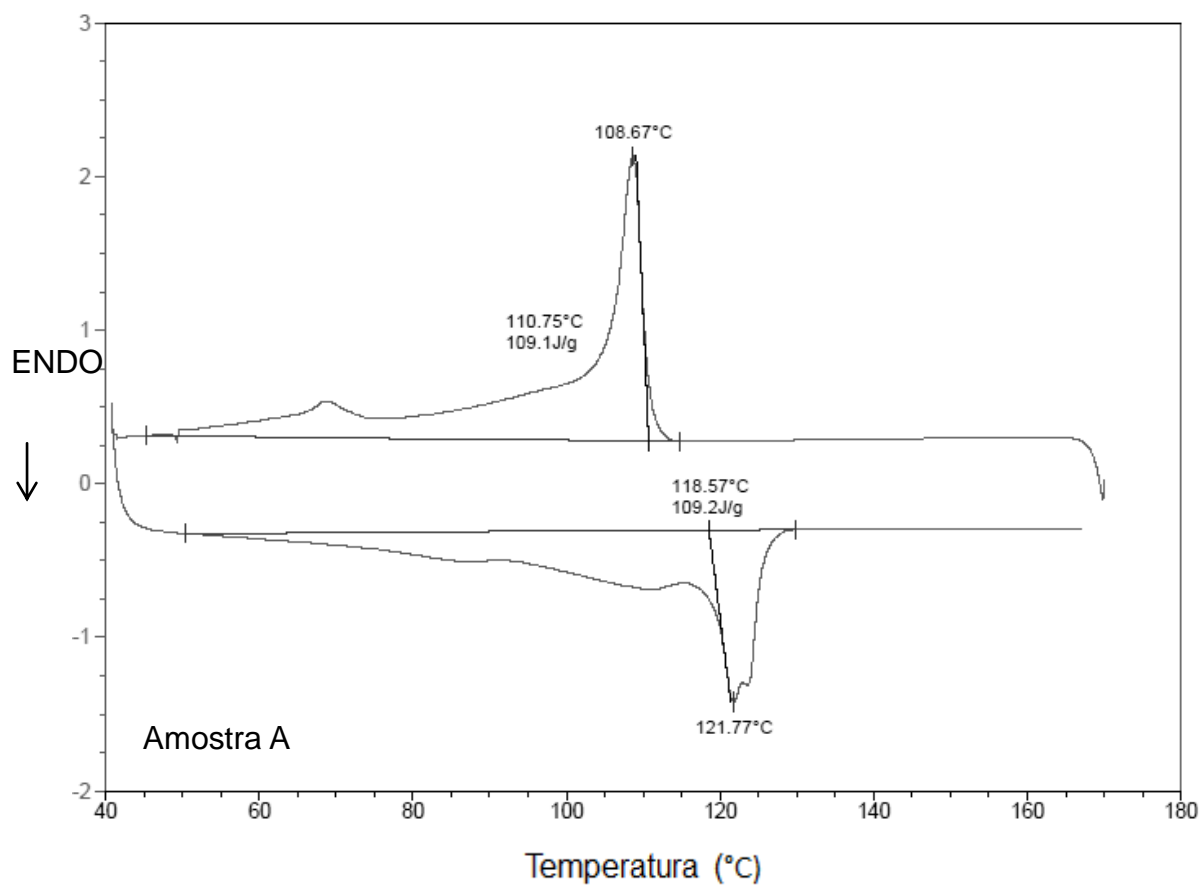


Figura F.8 Termogramas de DSC da amostra A de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

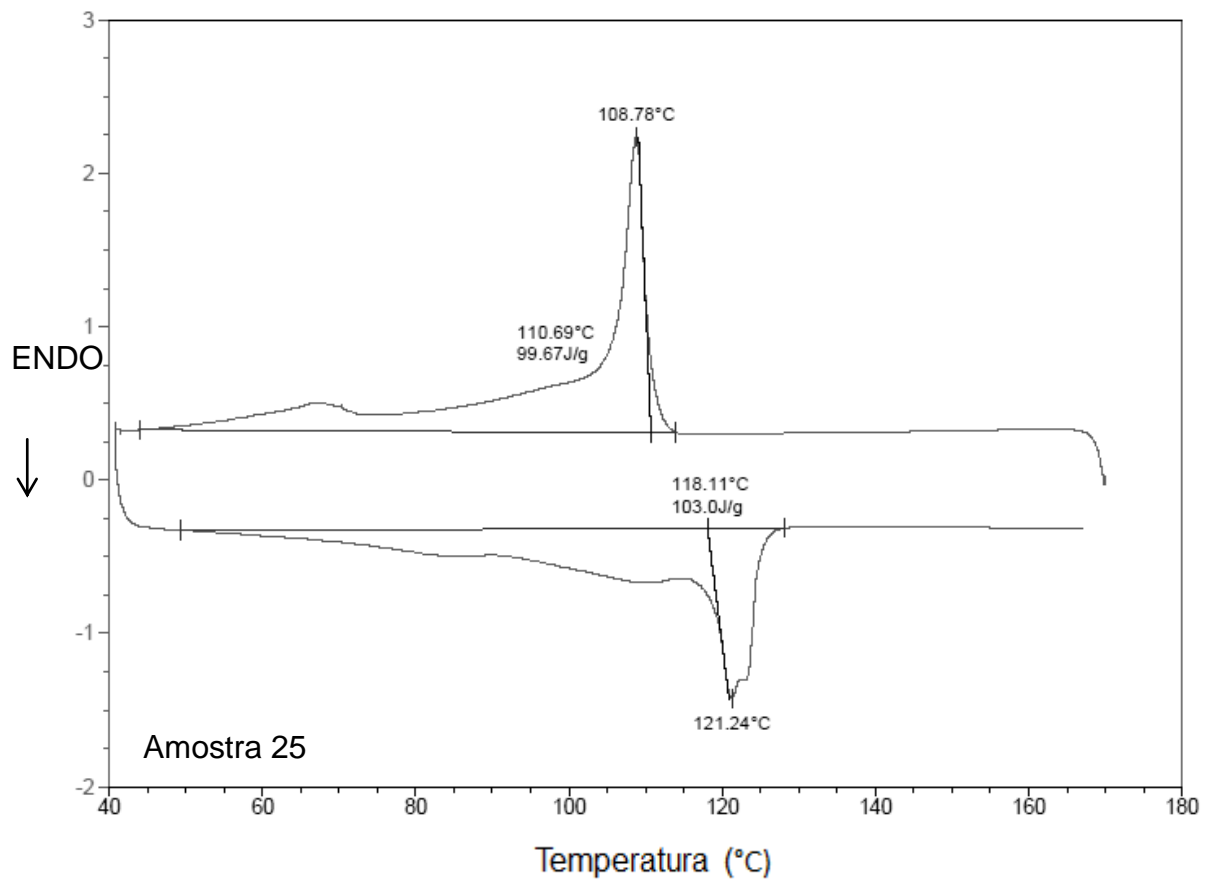


Figura F.9 Termogramas de DSC da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 5%OMMT; 3:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

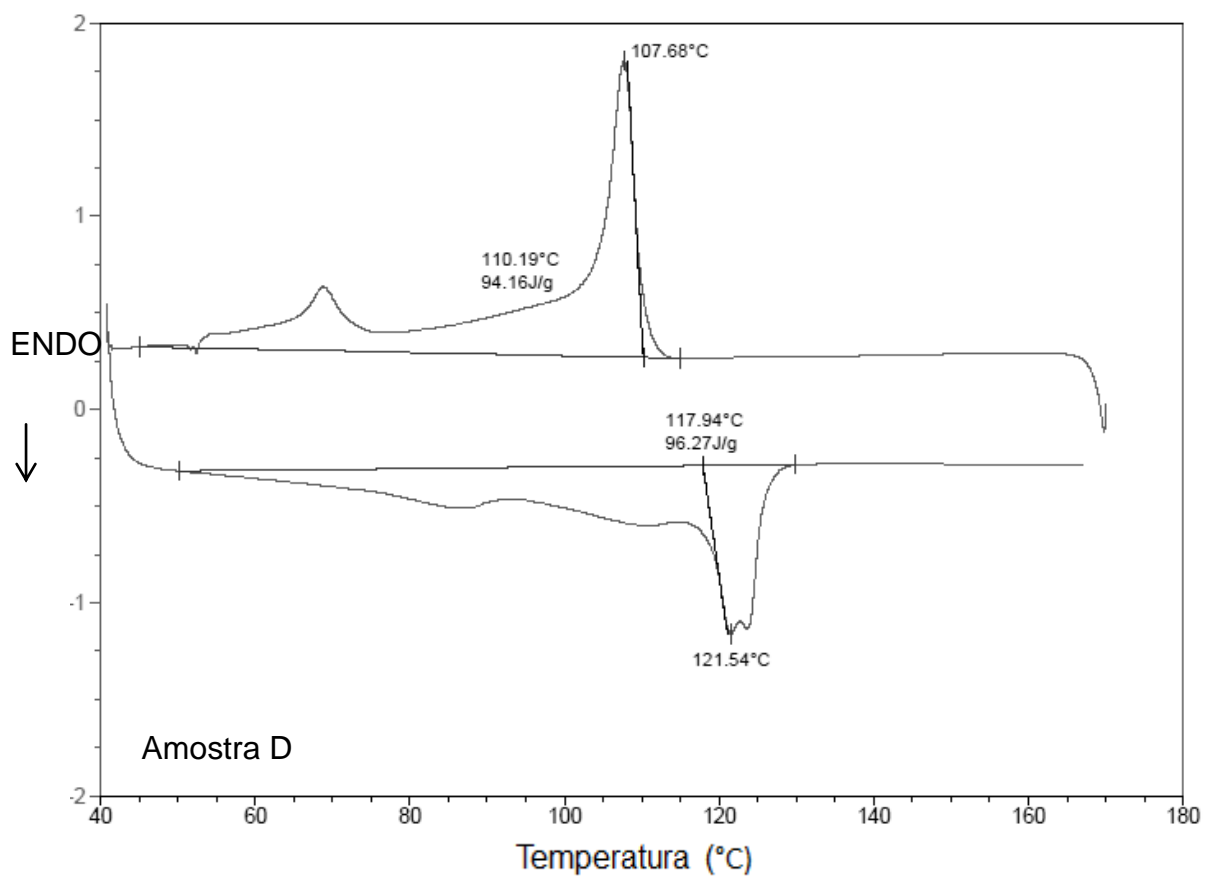


Figura F.10 Termogramas de DSC da amostra D de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

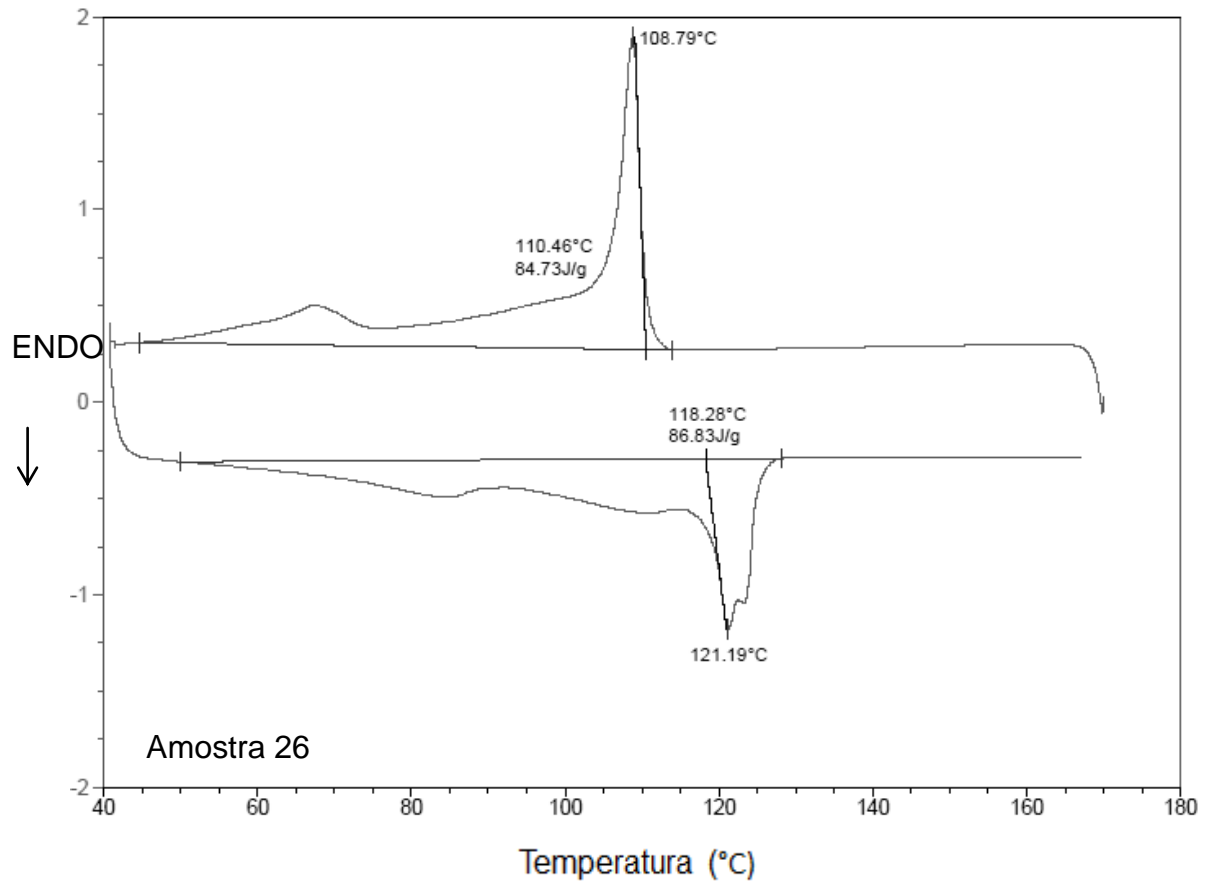


Figura F.11 Termogramas de DSC da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 7%OMMT; 3:1 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

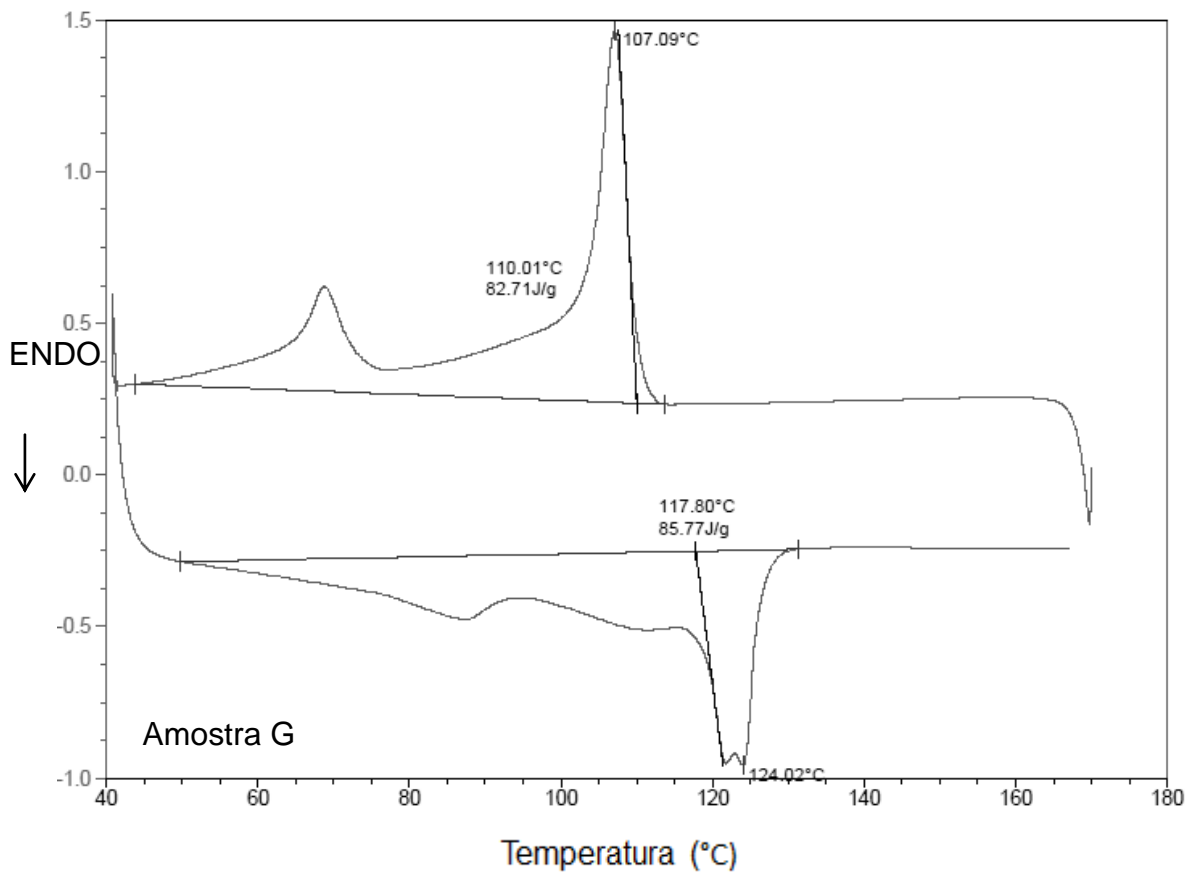


Figura F.12 Termogramas de DSC da amostra G de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

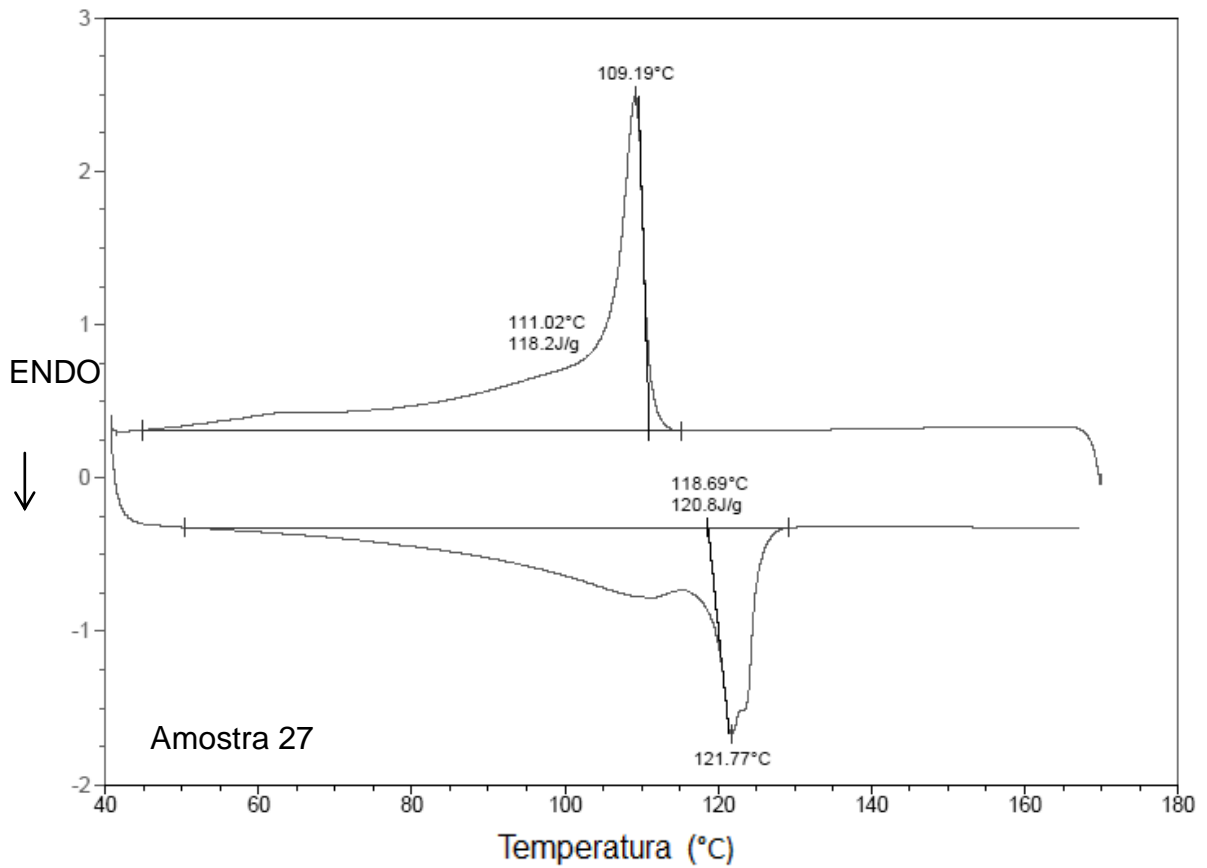


Figura F.13 Termogramas de DSC da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 3,5%OMMT; 1:3 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

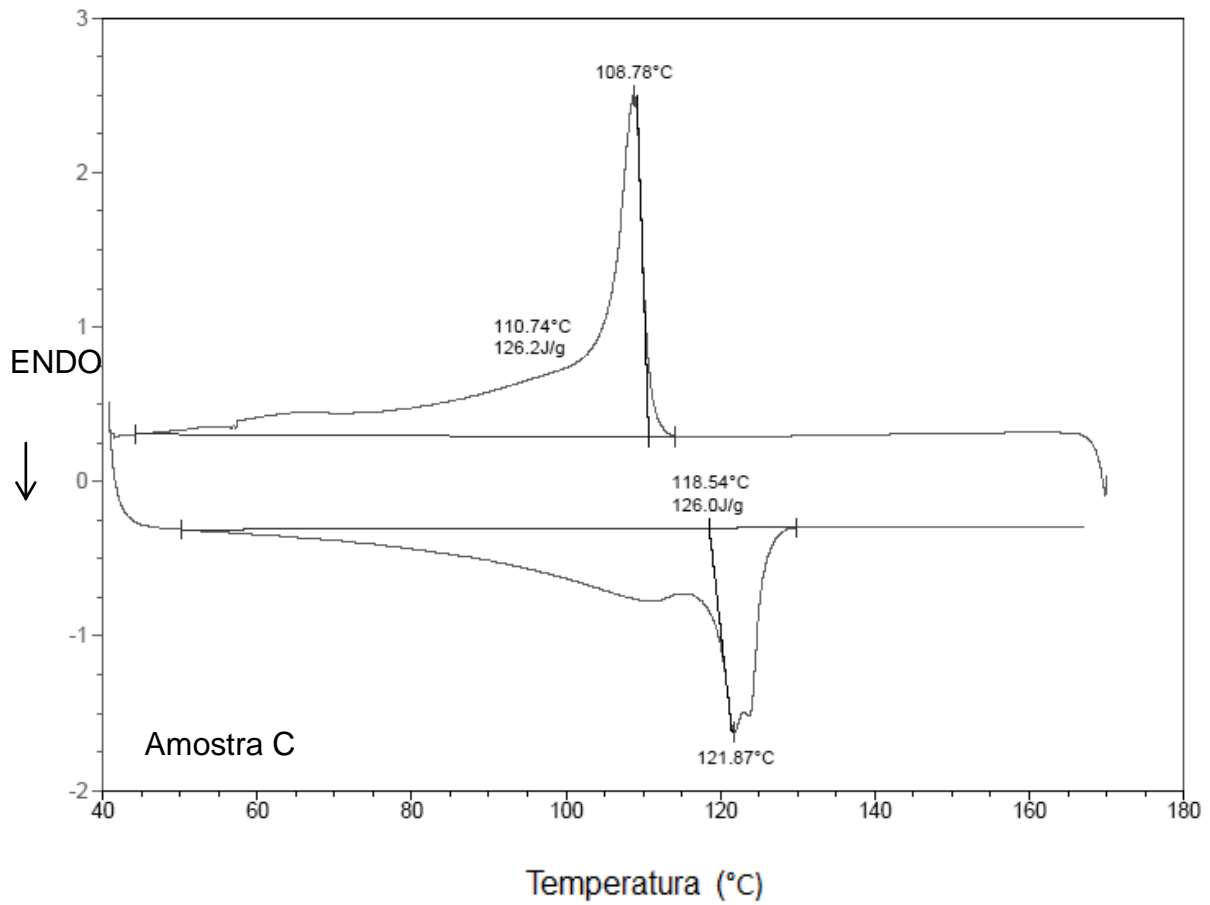


Figura F.14 Termogramas de DSC da amostra C de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

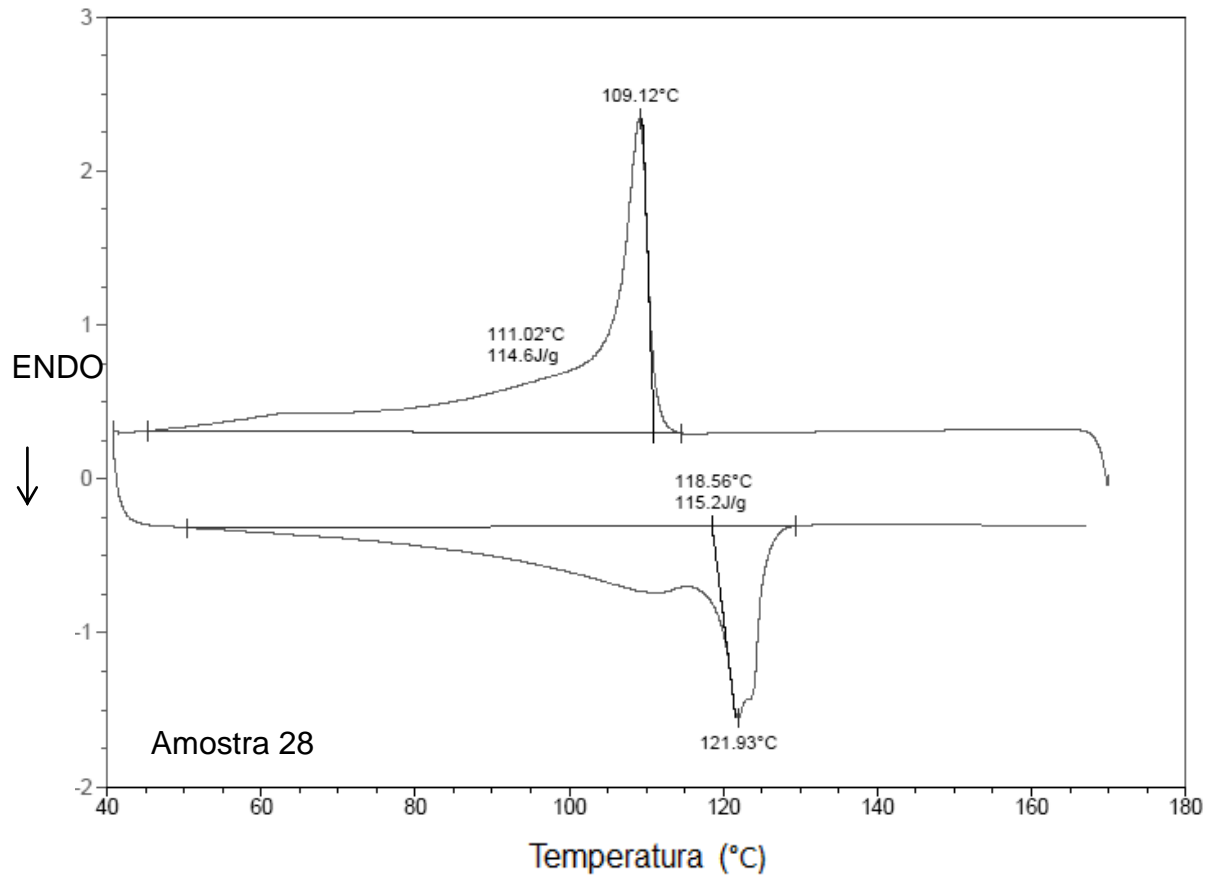


Figura F.15 Termogramas de DSC da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 5%OMMT; 1:3 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

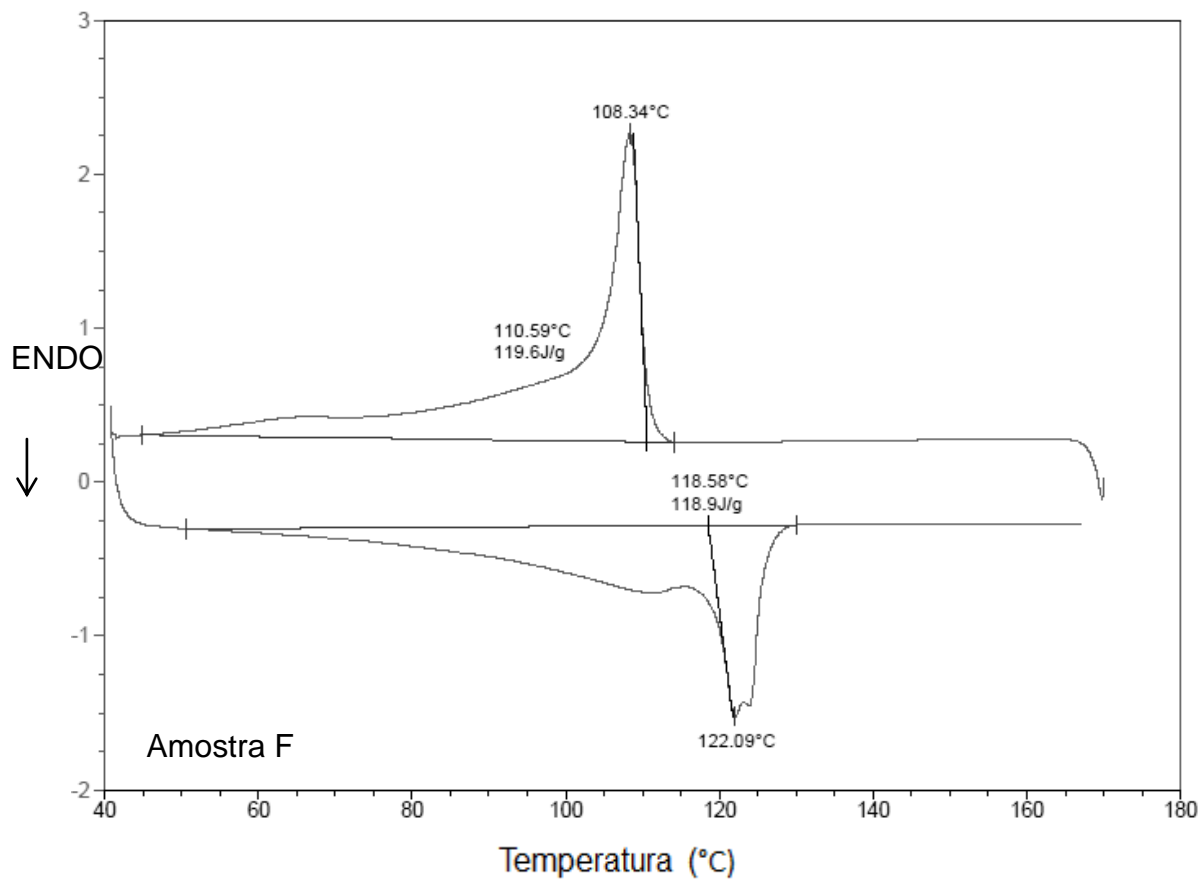


Figura F.16 Termogramas de DSC da amostra F de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

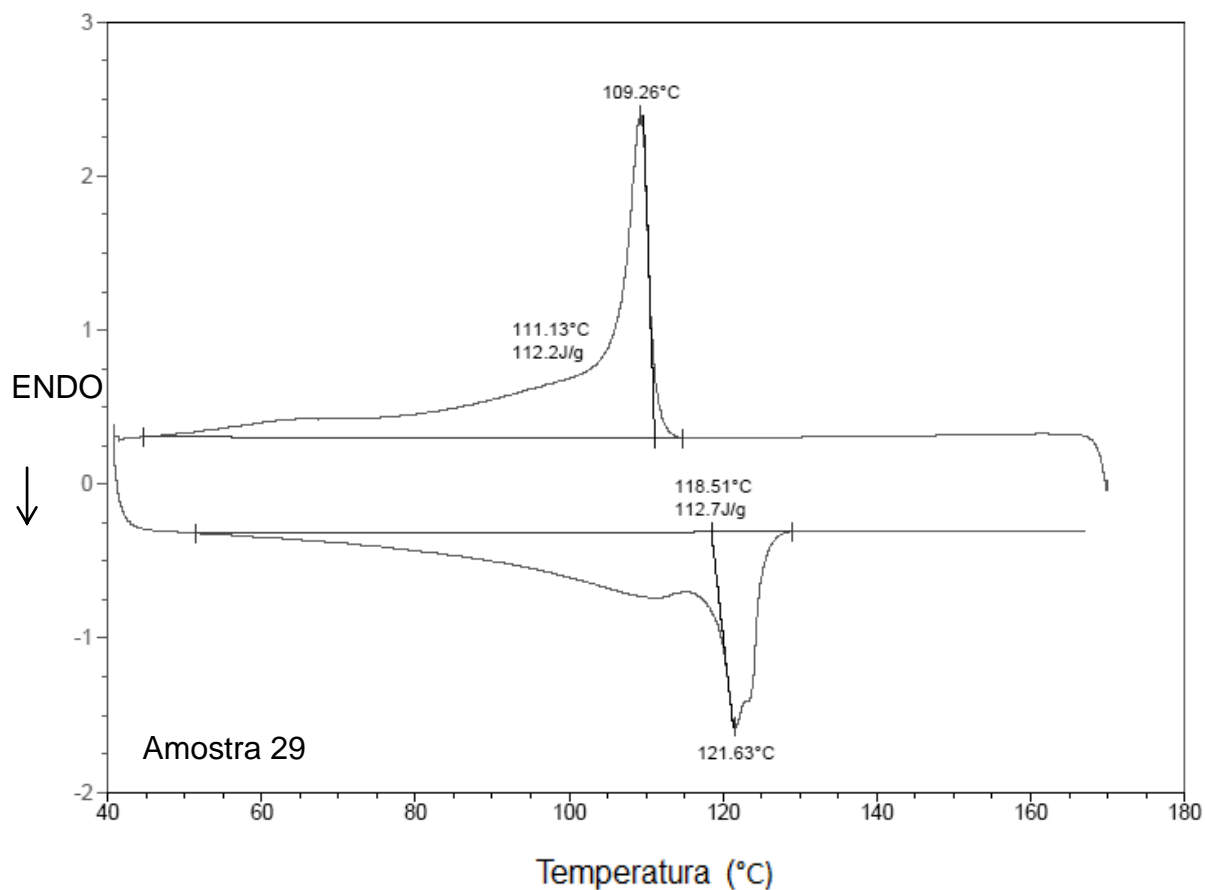


Figura F.17 Termogramas de DSC da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA; 7%OMMT; 1:3 em massa de EVA/OMMT): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

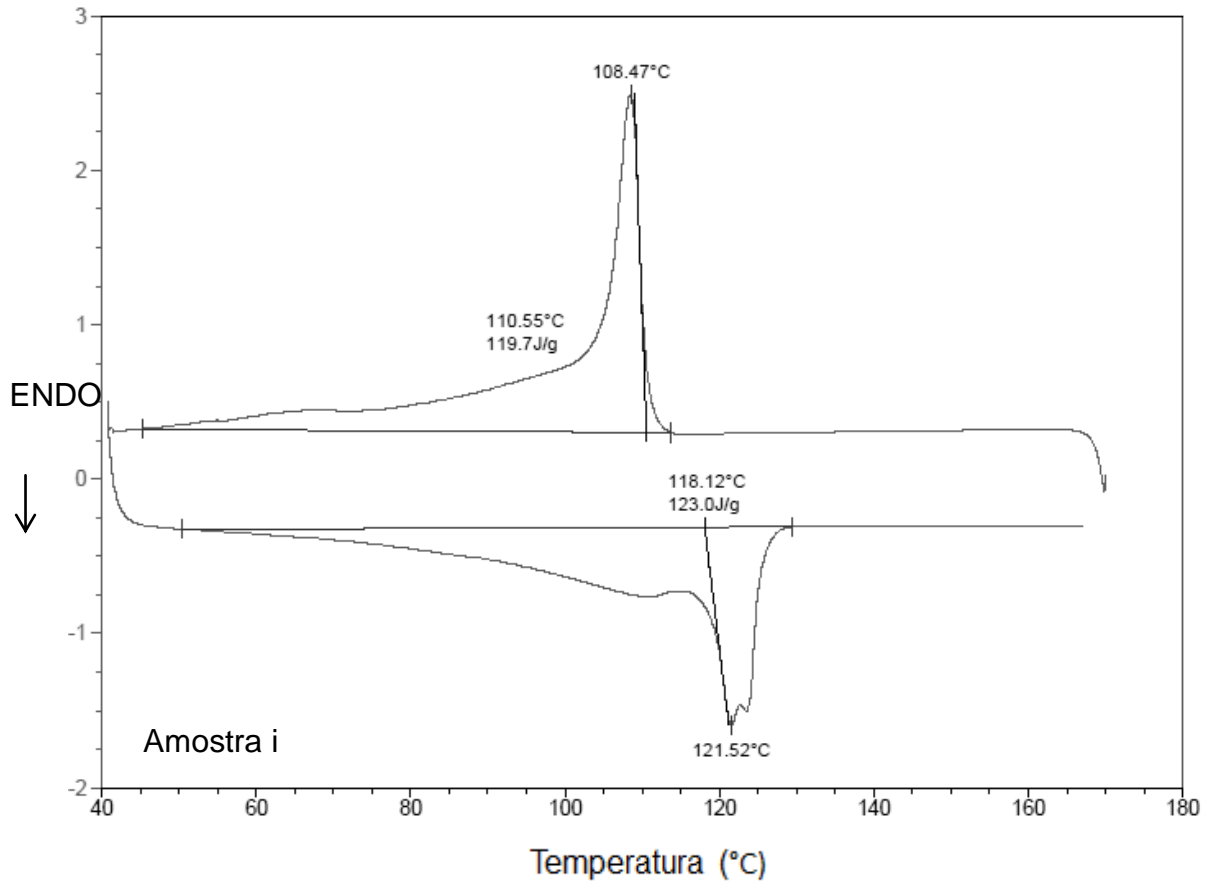


Figura F.18 Termogramas de DSC da amostra i de LLDPE (MFI 29) com EVA (MFI 2,1 e 19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

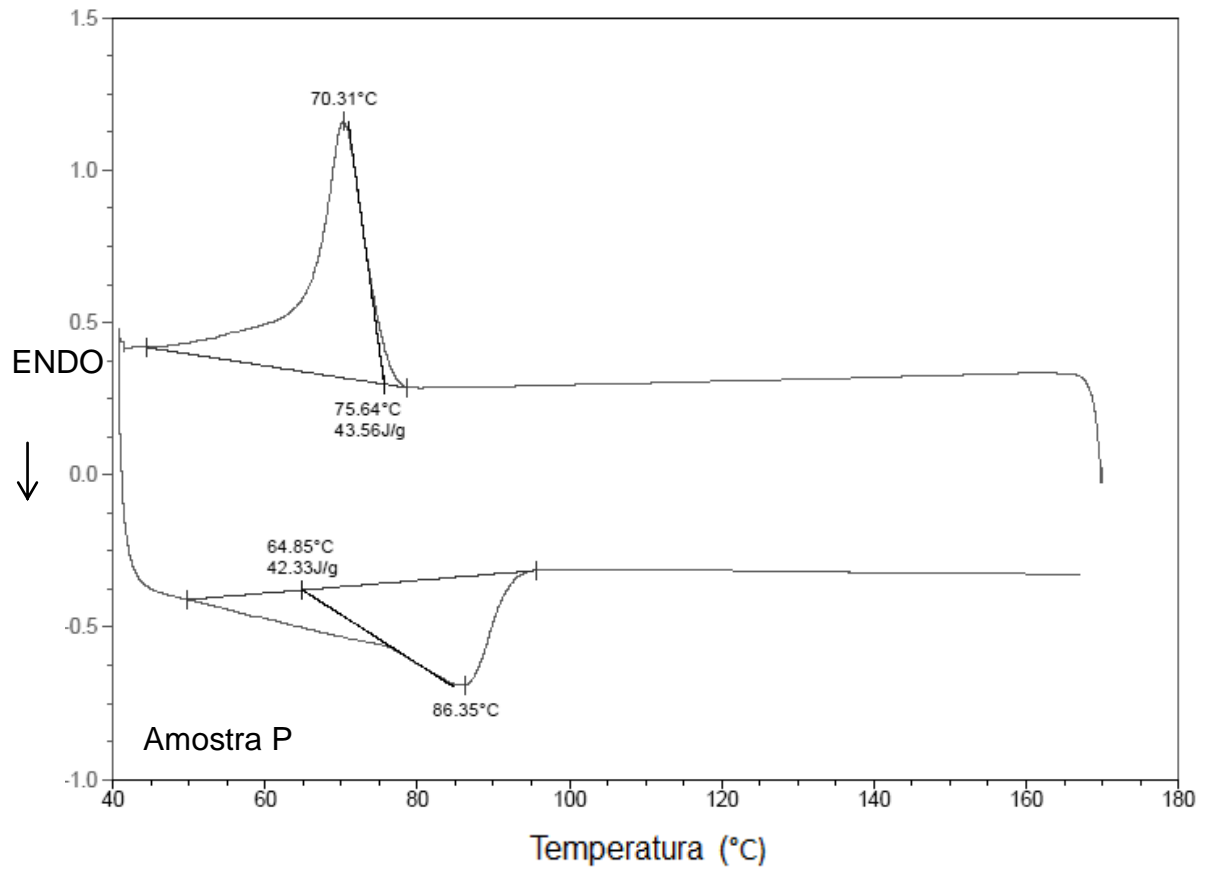


Figura F.19 Termogramas de DSC da amostra P do EVA PN 2021 (19%VA): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

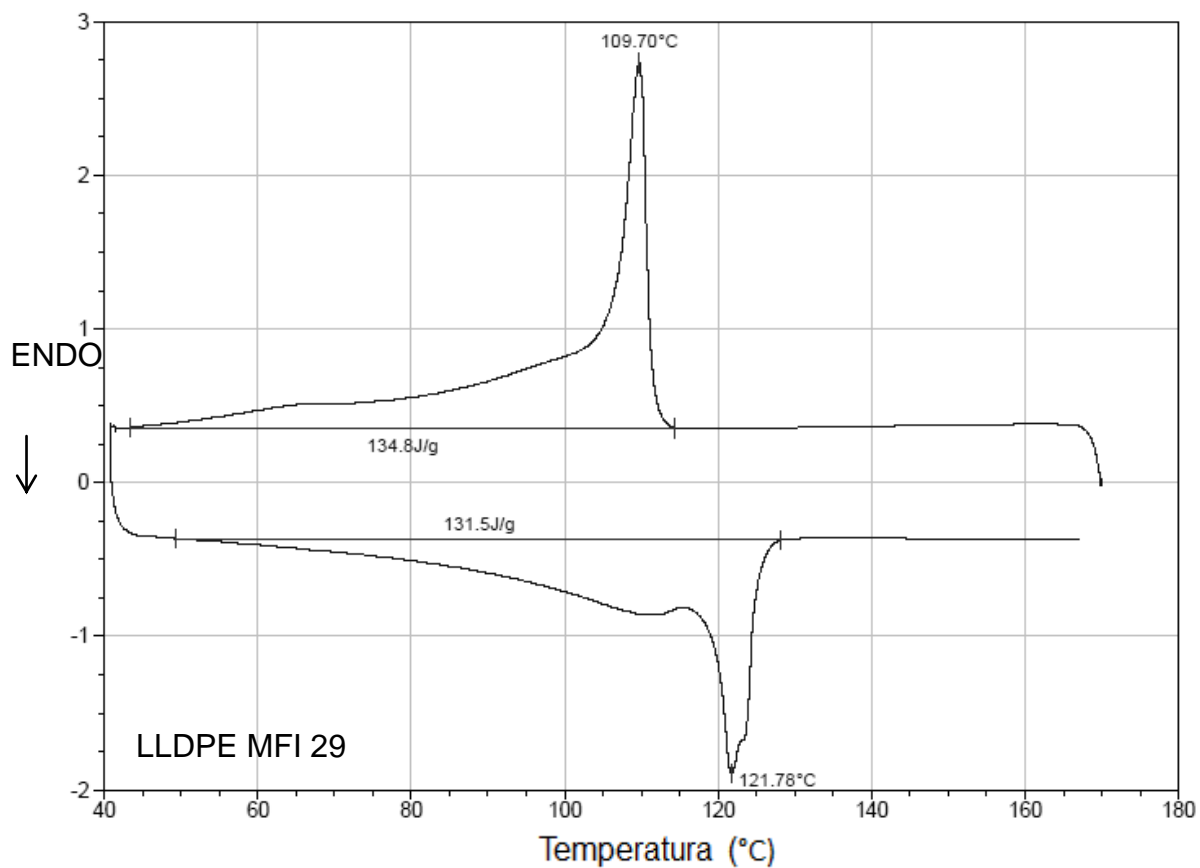


Figura F.20 Termogramas de DSC da amostra 3 da matriz de LLDPE IC 32 (MFI 29): resfriamento e segundo ciclo de aquecimento.

Apêndice G - Referente ao item 4.26 do capítulo 4 (Etapa 3D - Microscopia ótica confocal de varredura a laser dos filmes dos nanocompósitos de spray drying com 19%VA)

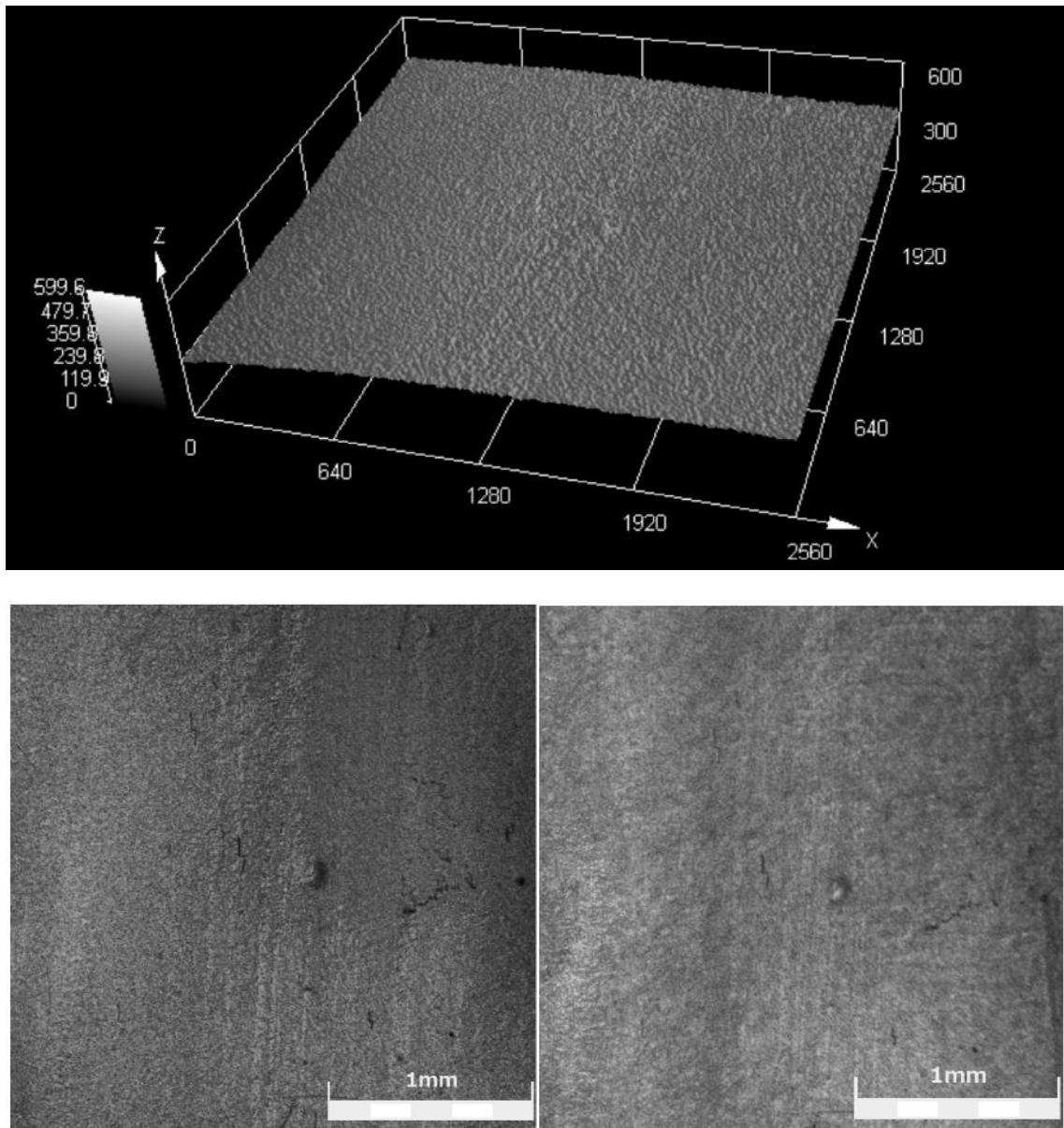


Figura G.1 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

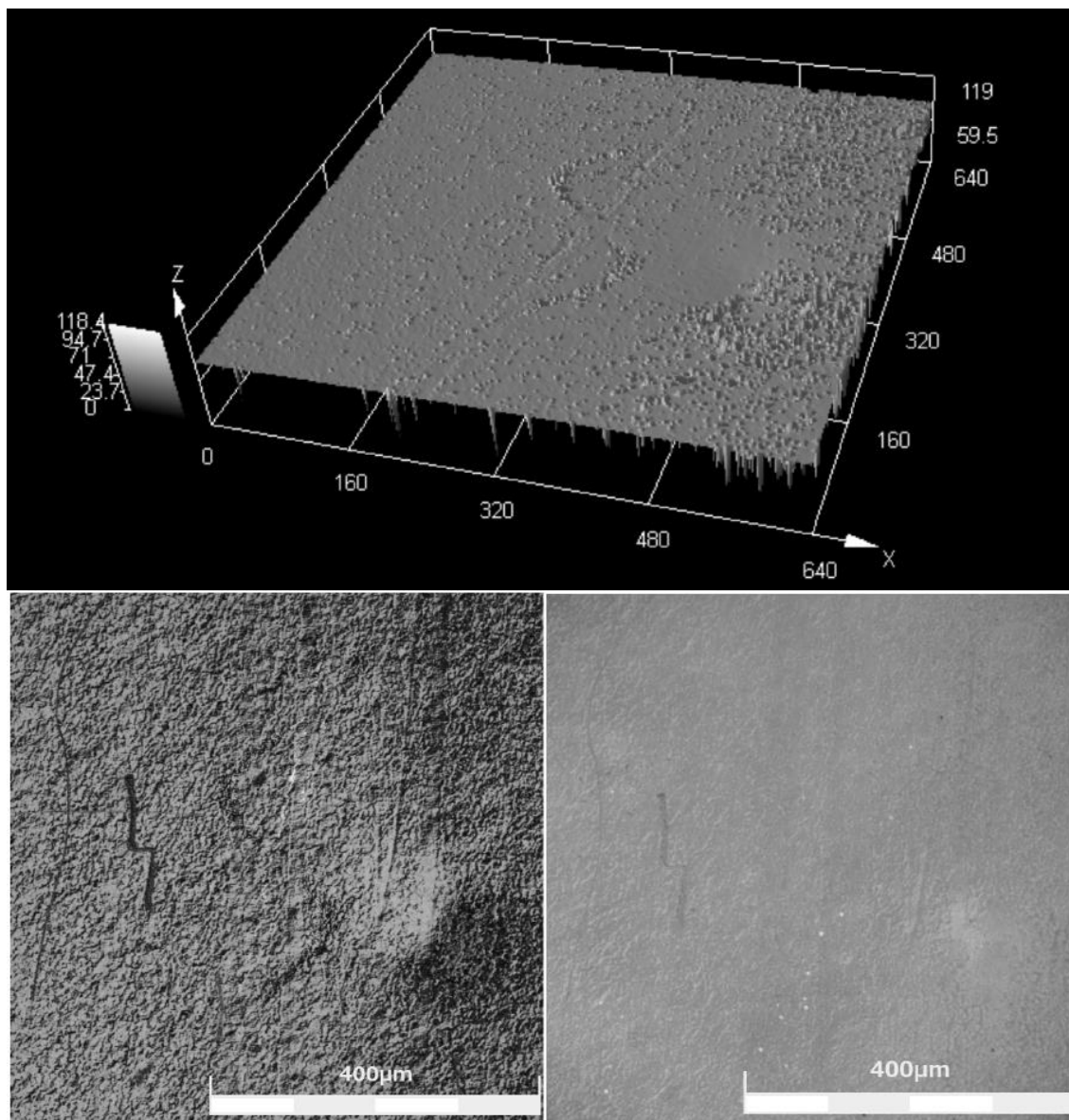
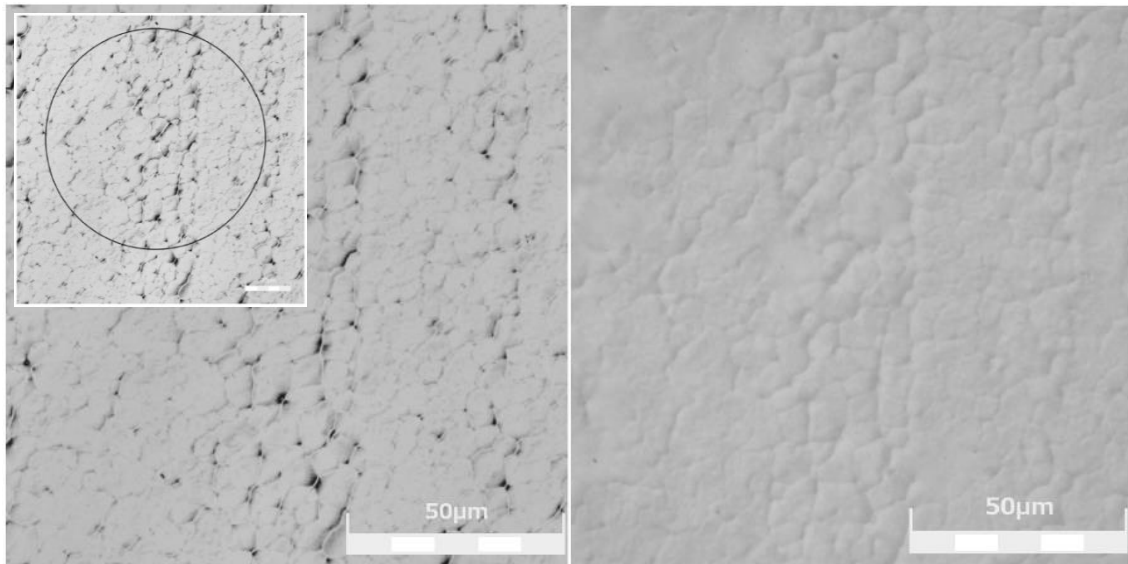
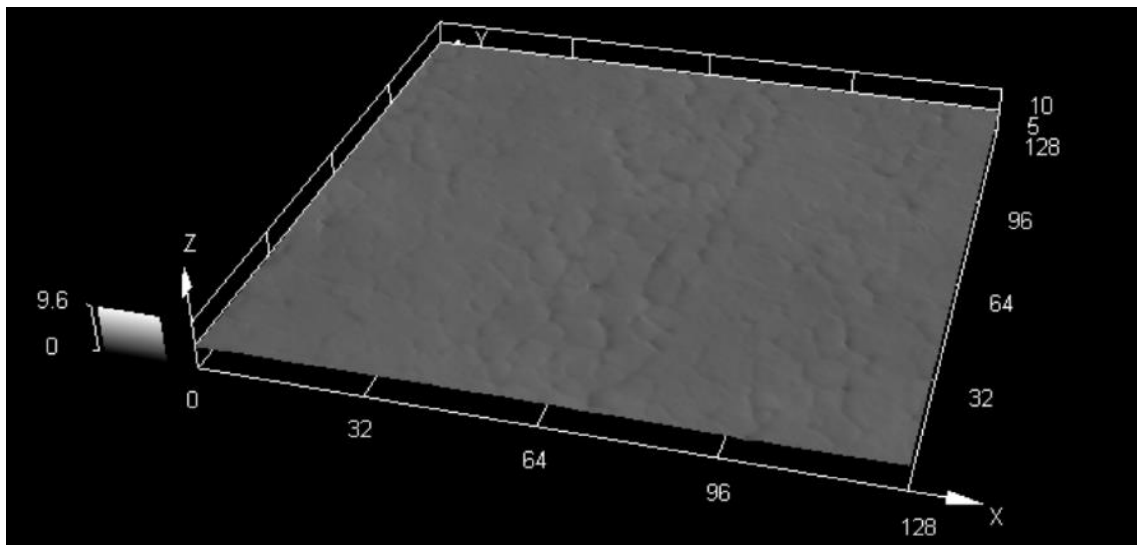


Figura G.2 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.025	0.046	0.072	0.033	0.173	0.015	0.019

Figura G.3 Micrografia (Confocal) da amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

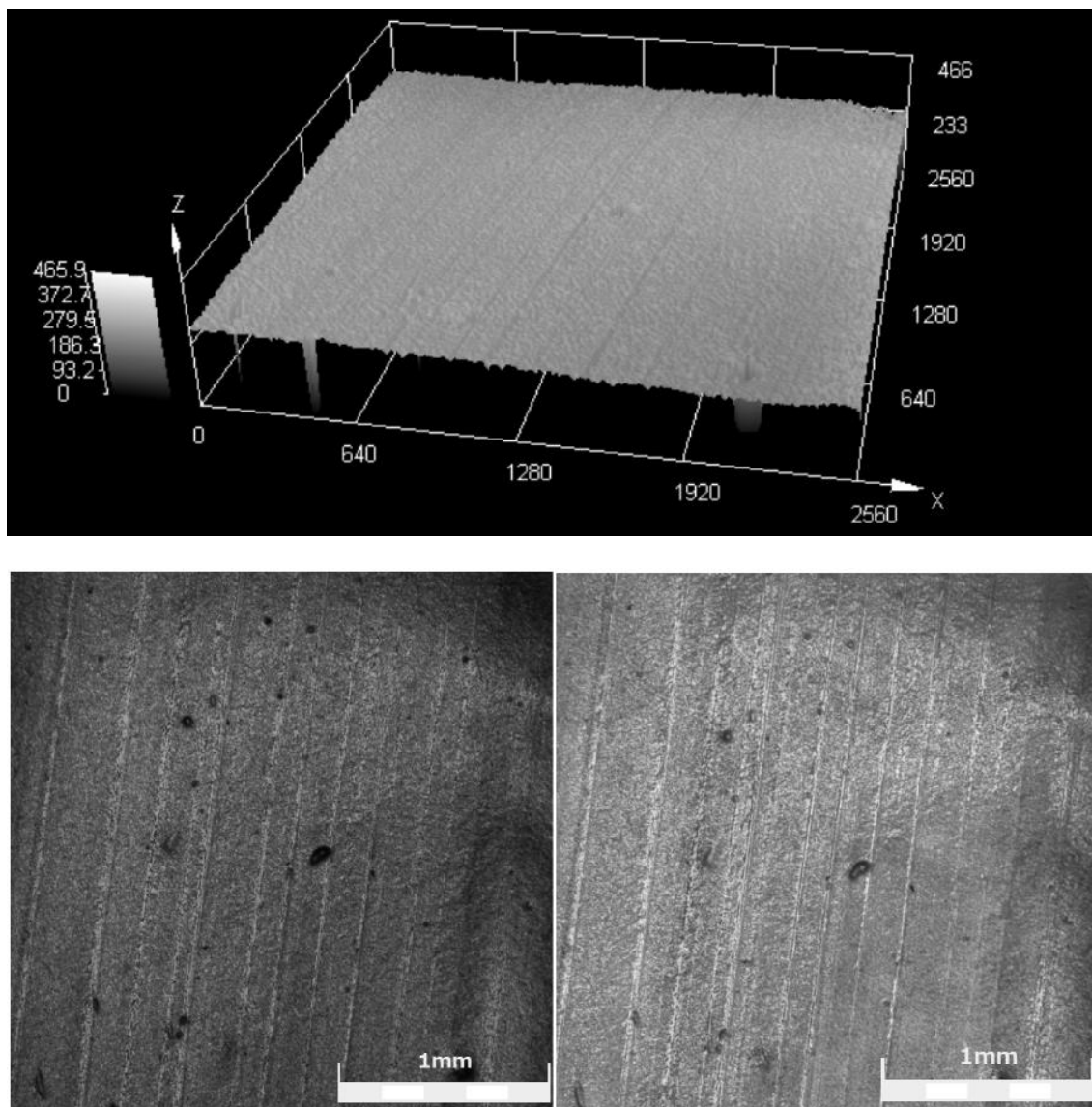


Figura G.4 Micrografia (Confocal) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

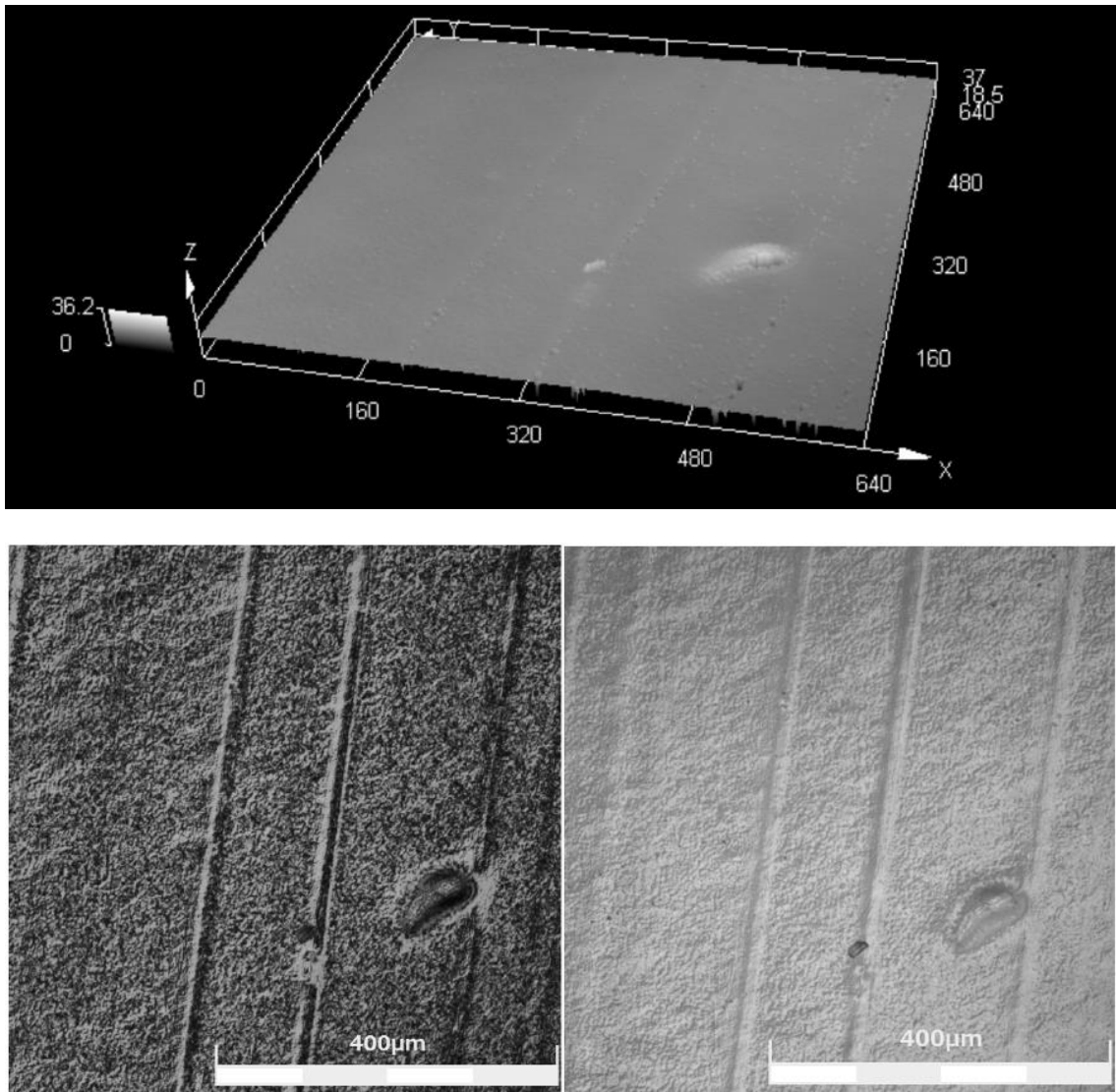
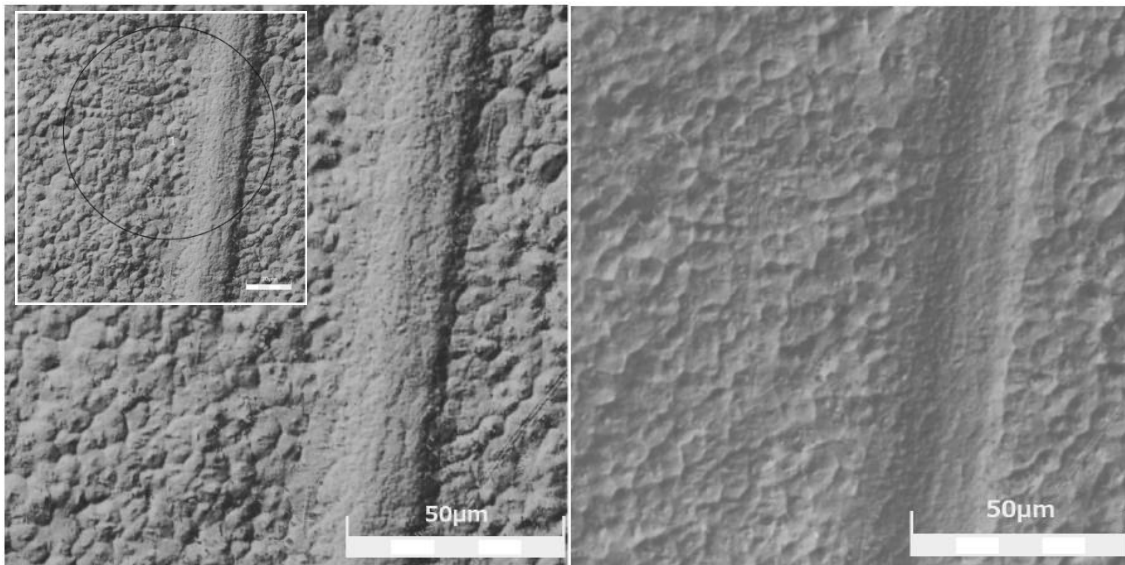
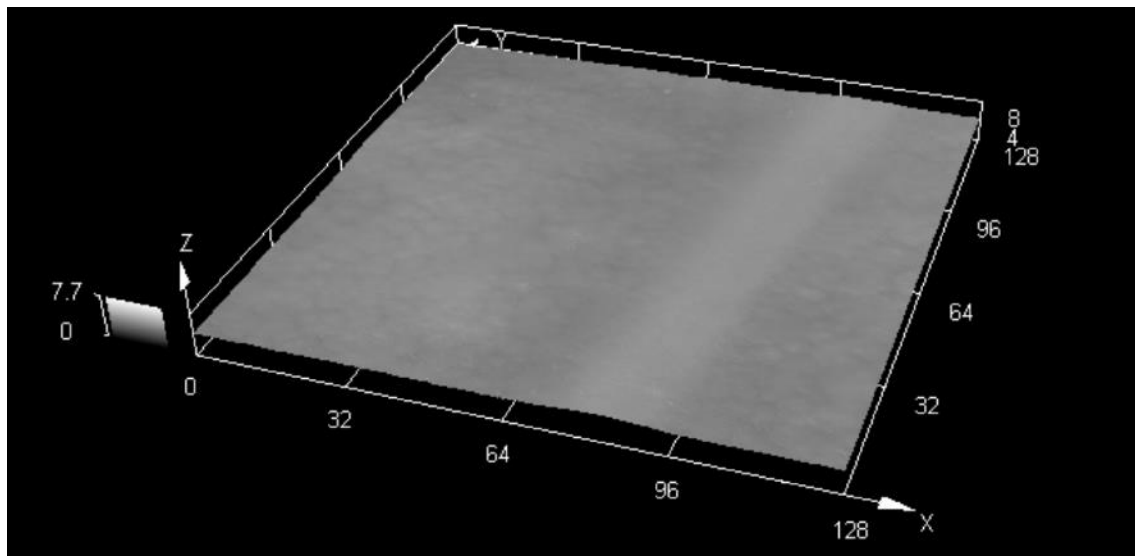


Figura G.5 Micrografia (Confocal) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.071	0.076	0.147	0.095	0.479	0.024	0.031

Figura G.6 Micrografia (Confocal) da amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

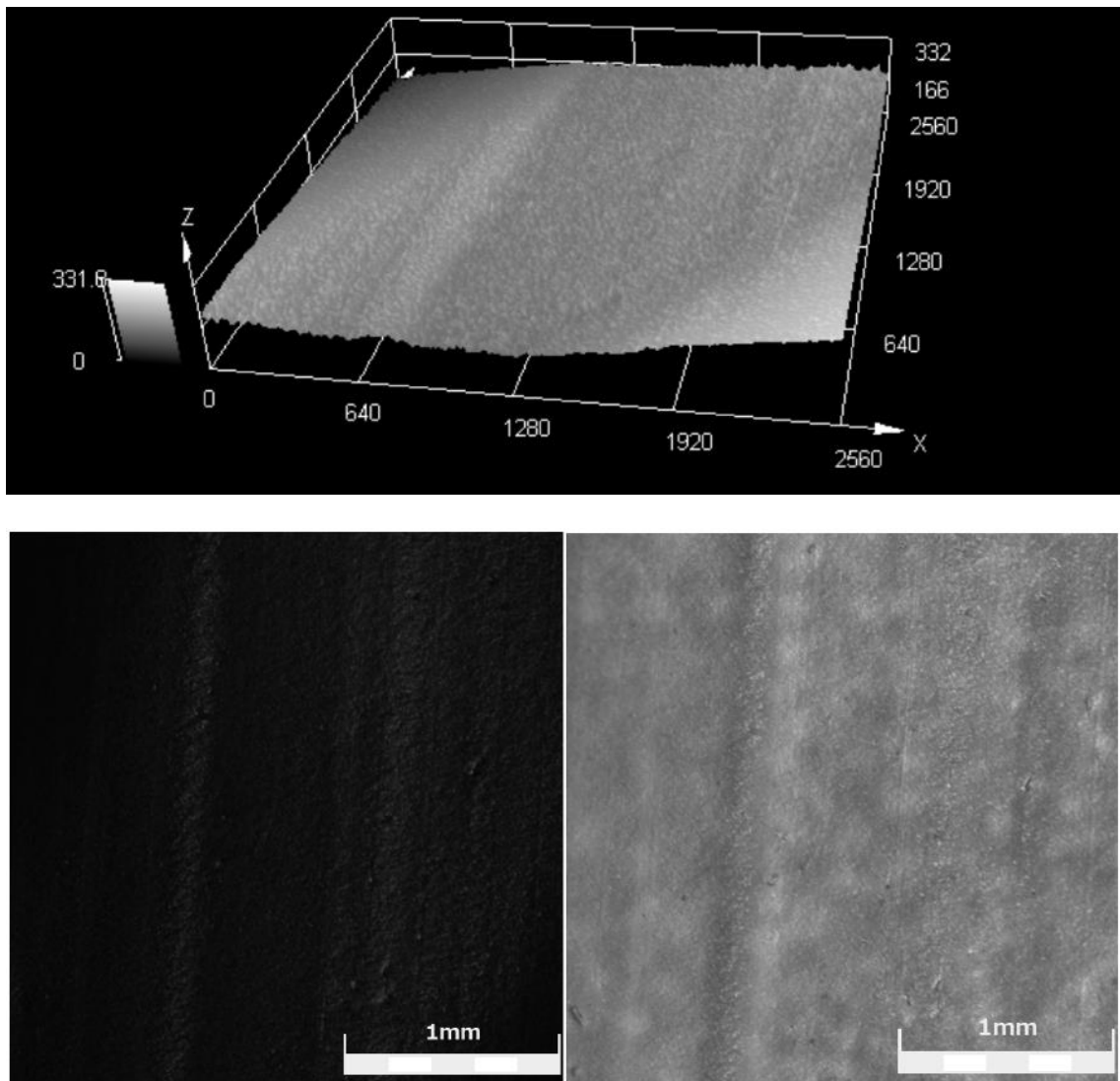


Figura G.7 Micrografia (Confocal) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

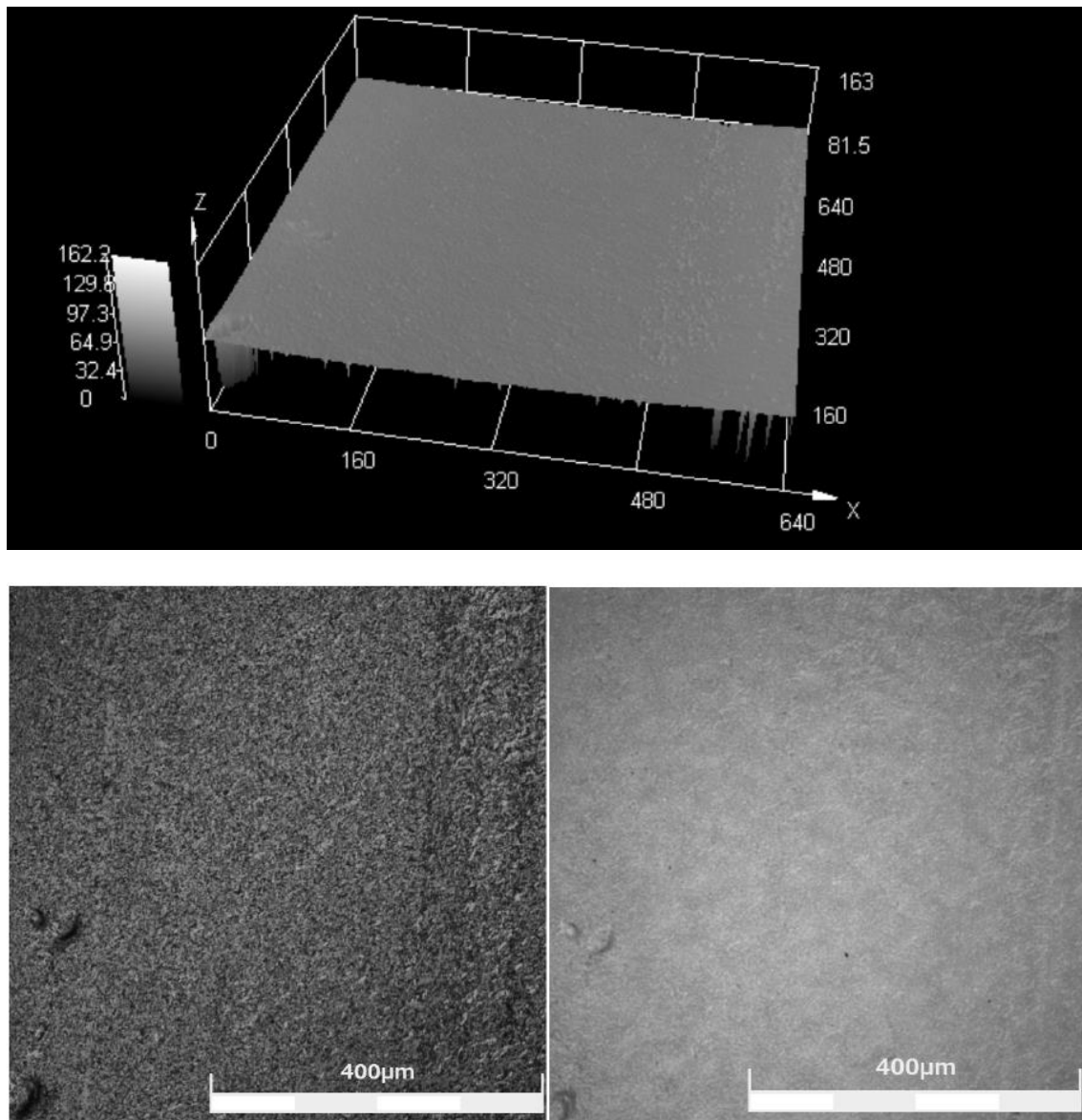


Figura G.8 Micrografia (Confocal) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

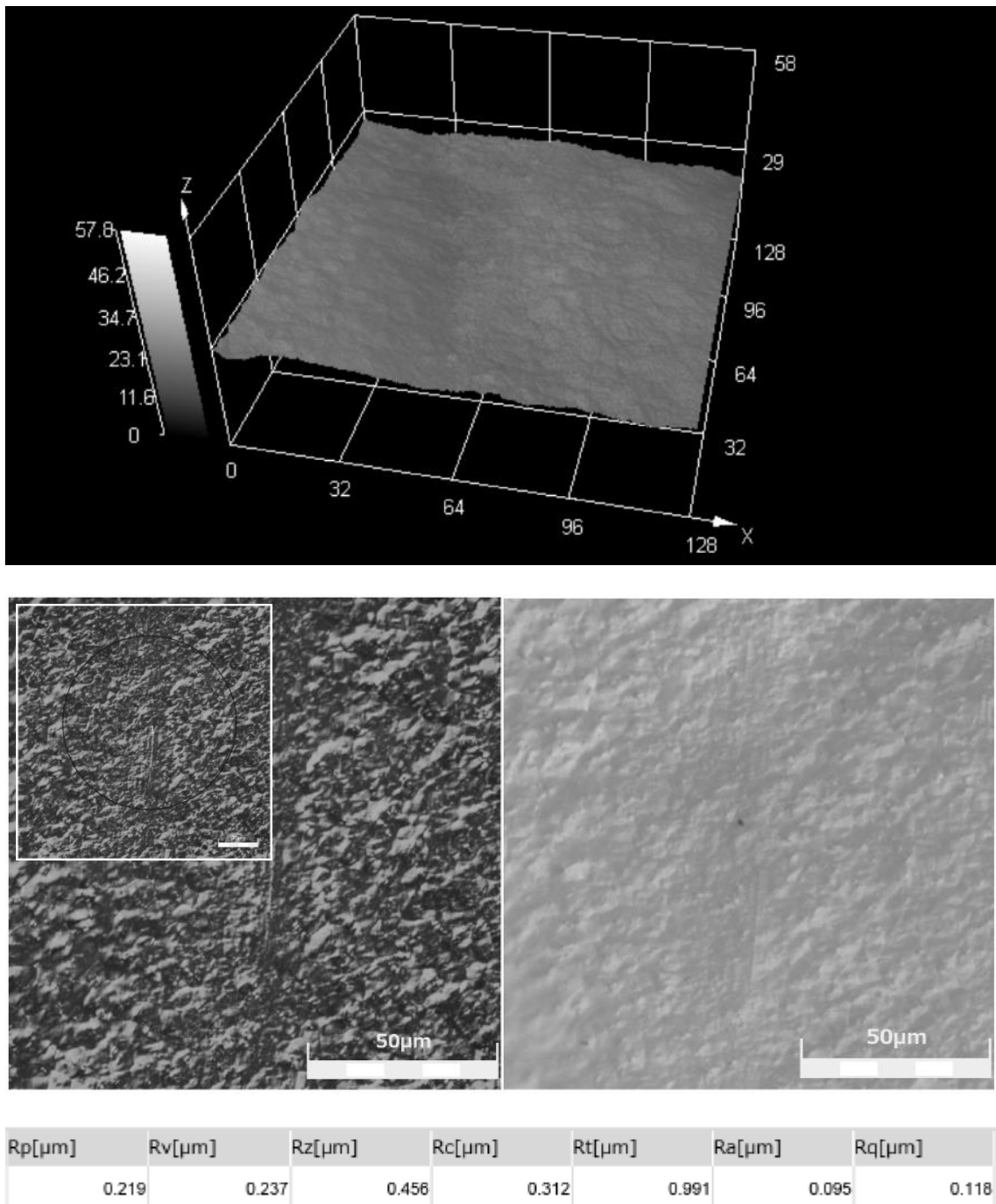


Figura G.9 Micrografia (Confocal) da amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

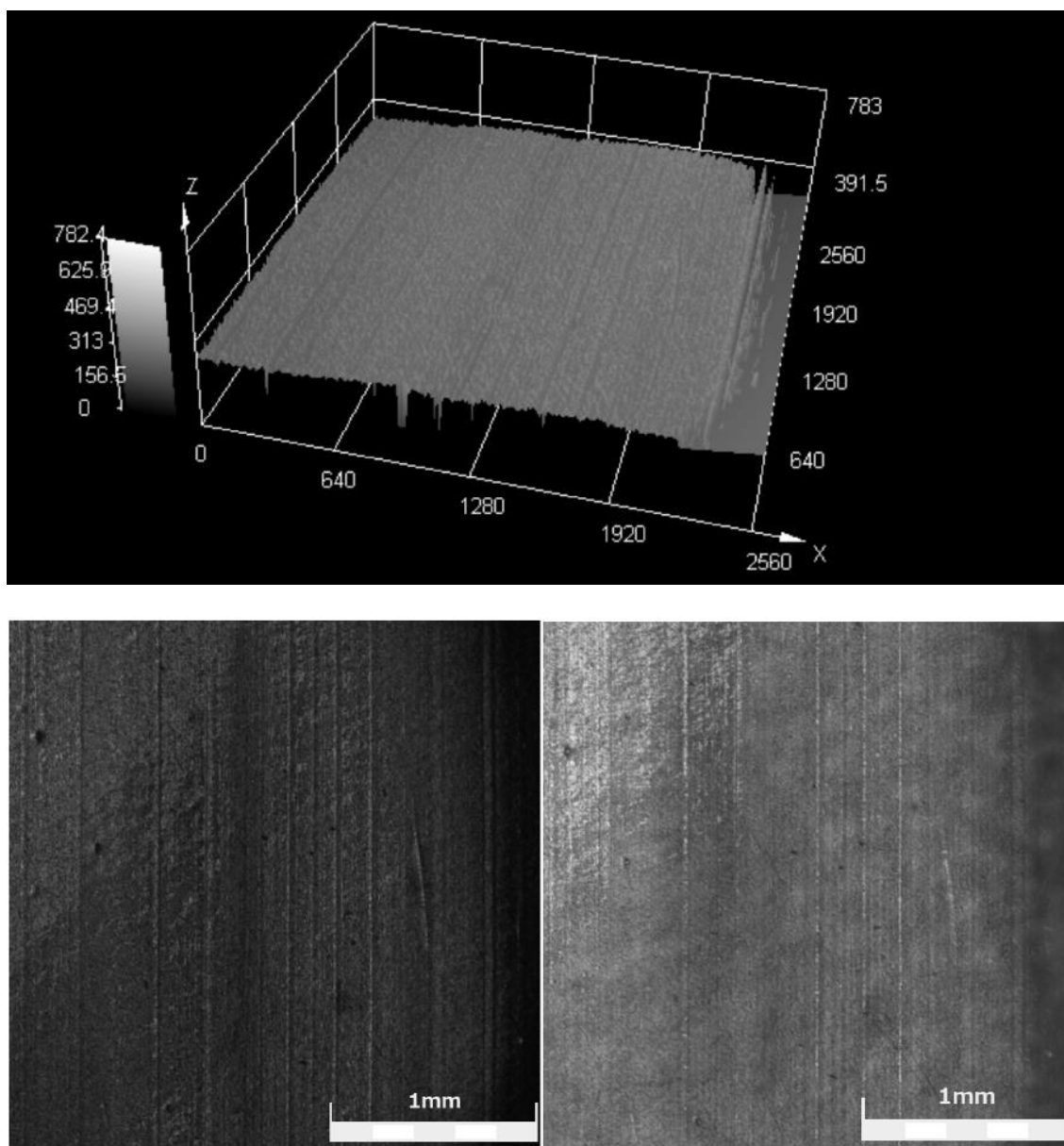


Figura G.10 Micrografia (Confocal) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

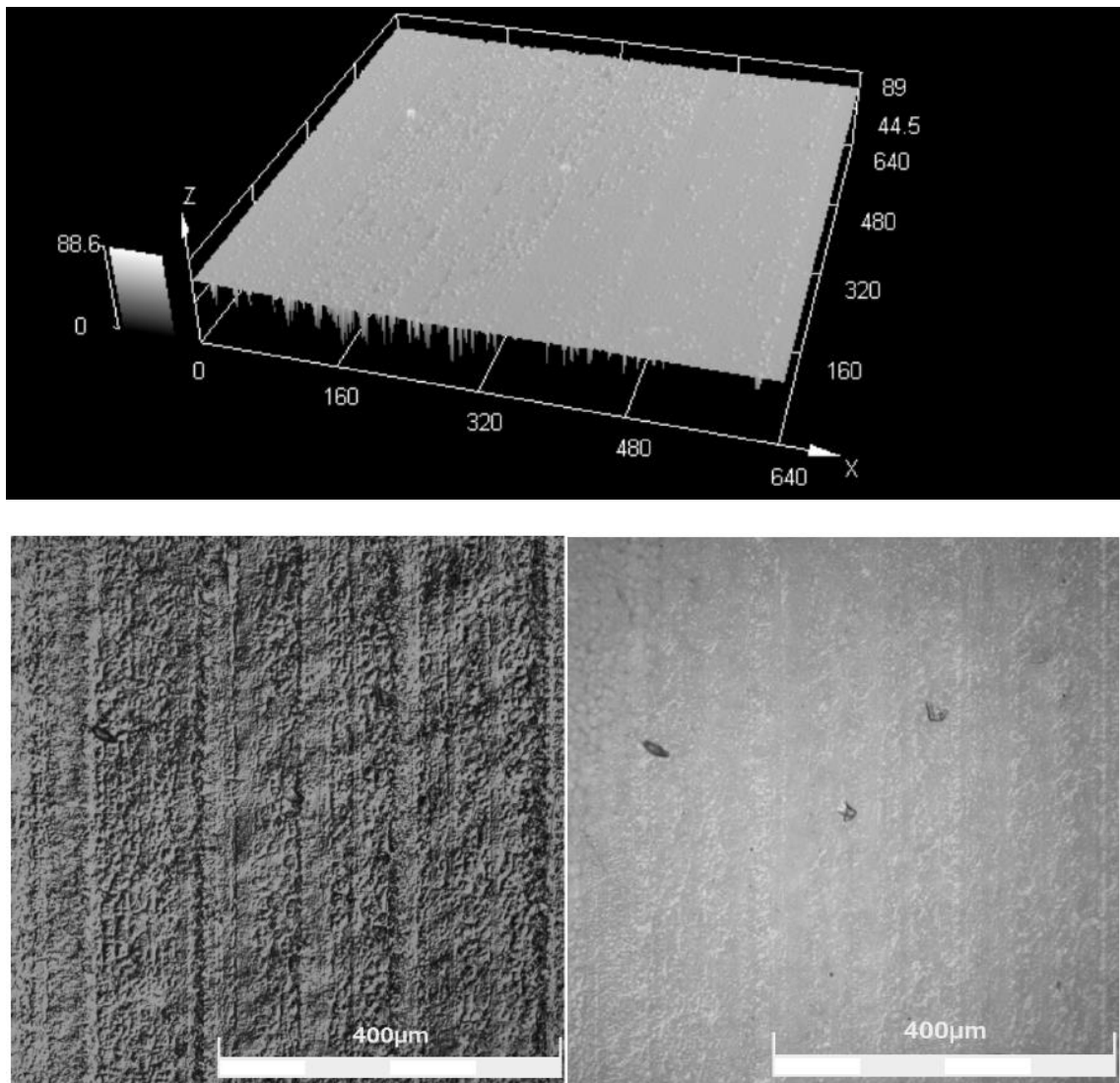


Figura G.11 Micrografia (Confocal) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

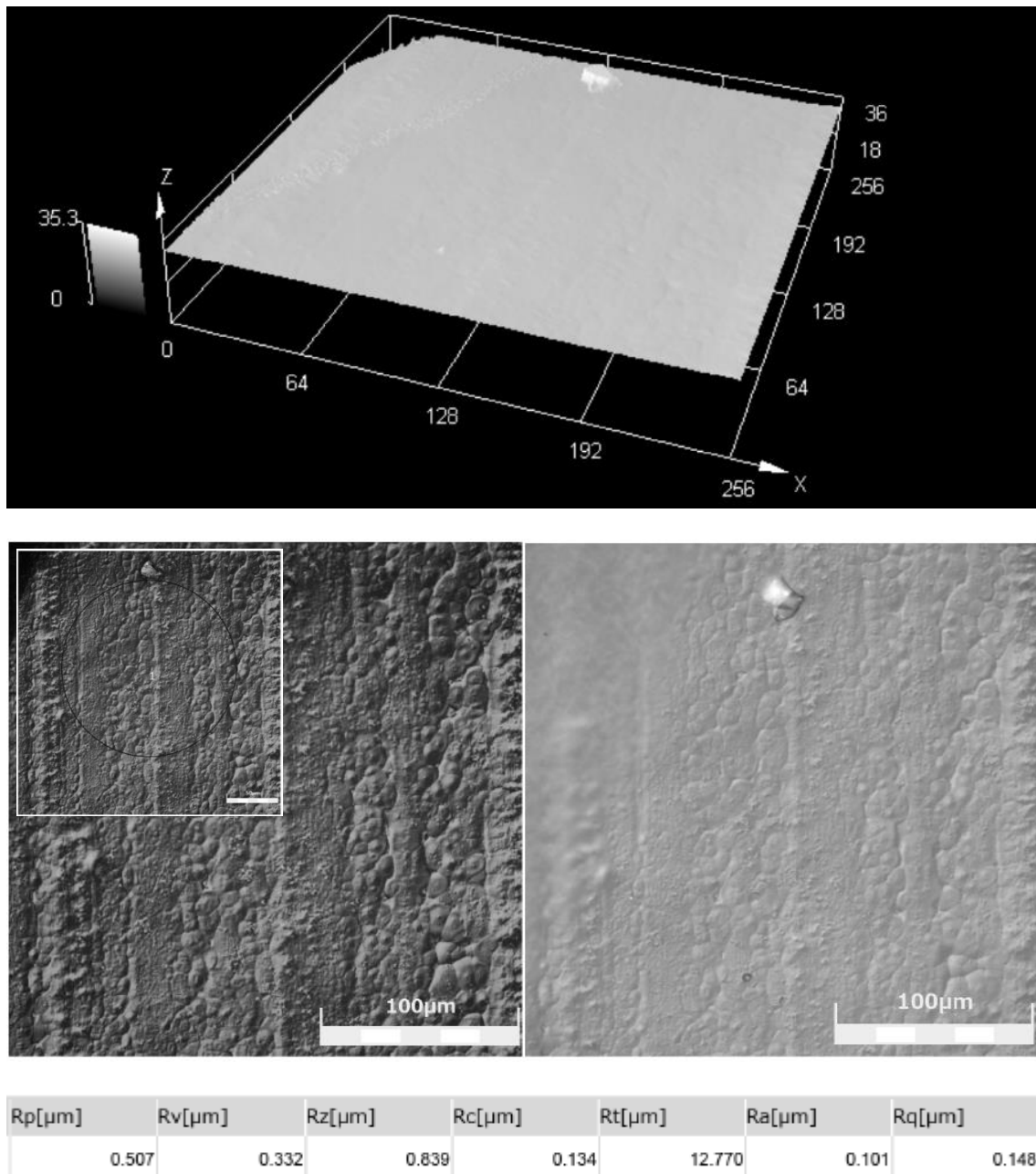


Figura G.12 Micrografia (Confocal) da amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 100 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

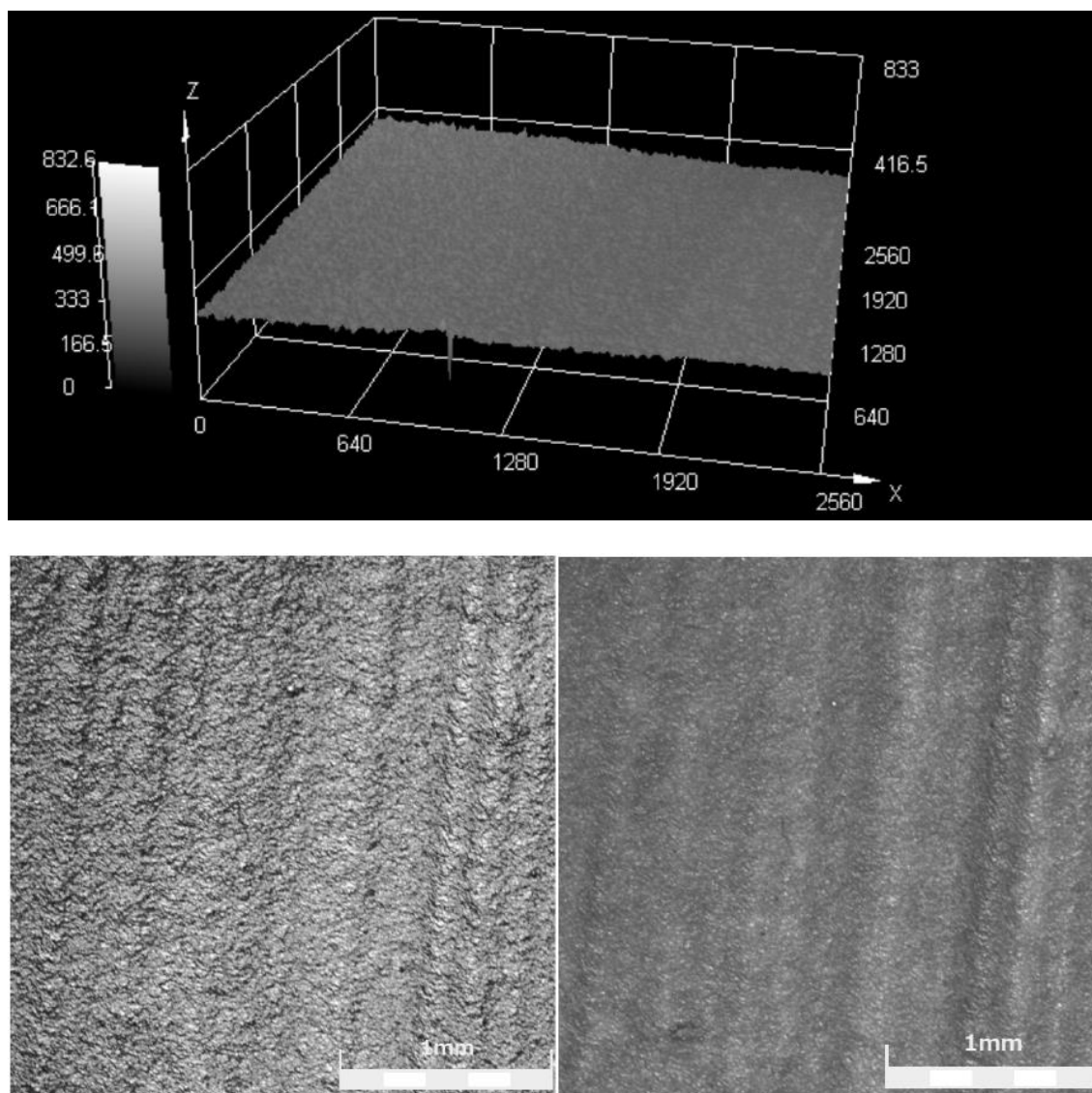


Figura G.13 Micrografia (Confocal) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

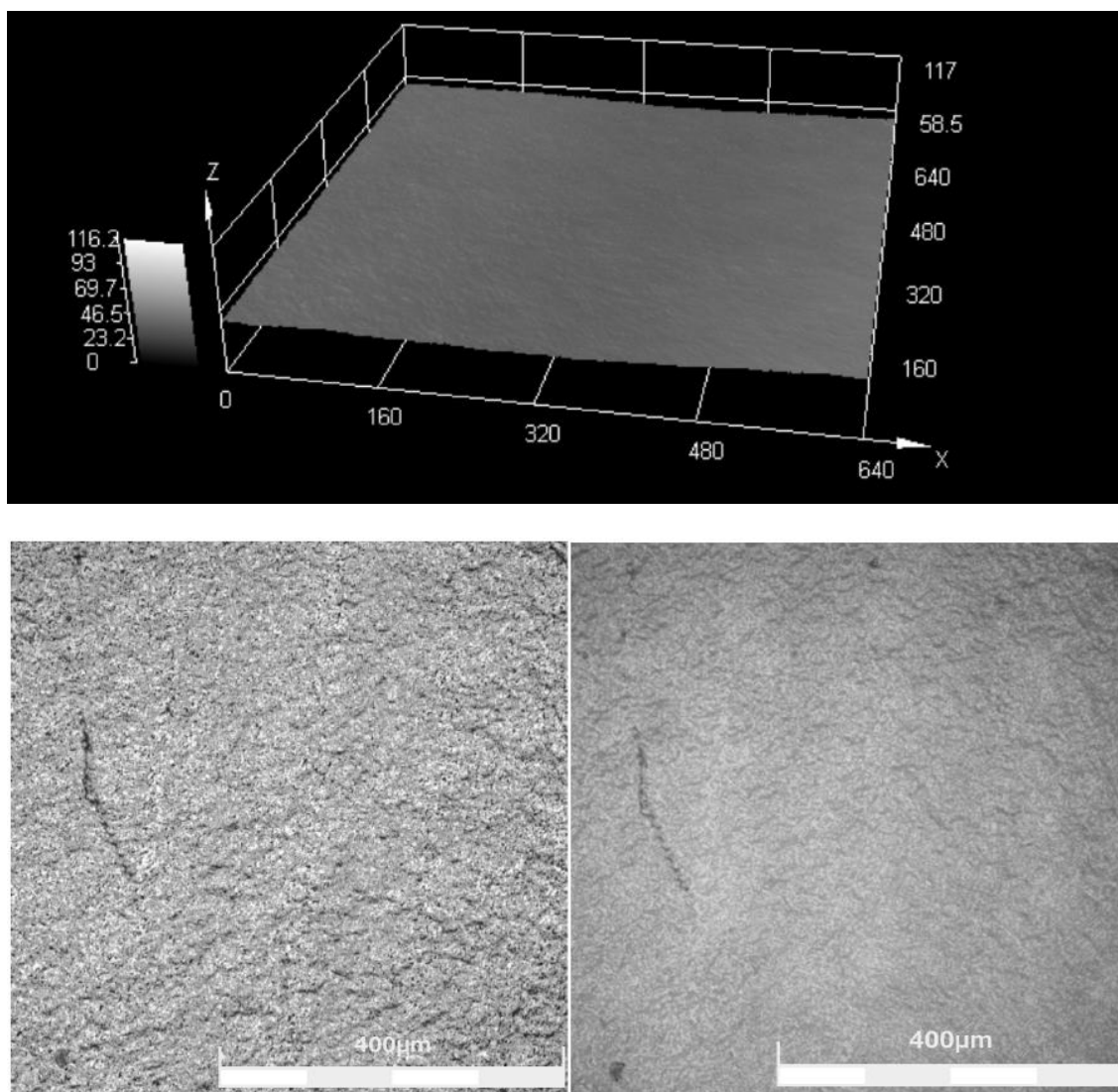


Figura G.14 Micrografia (Confocal) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

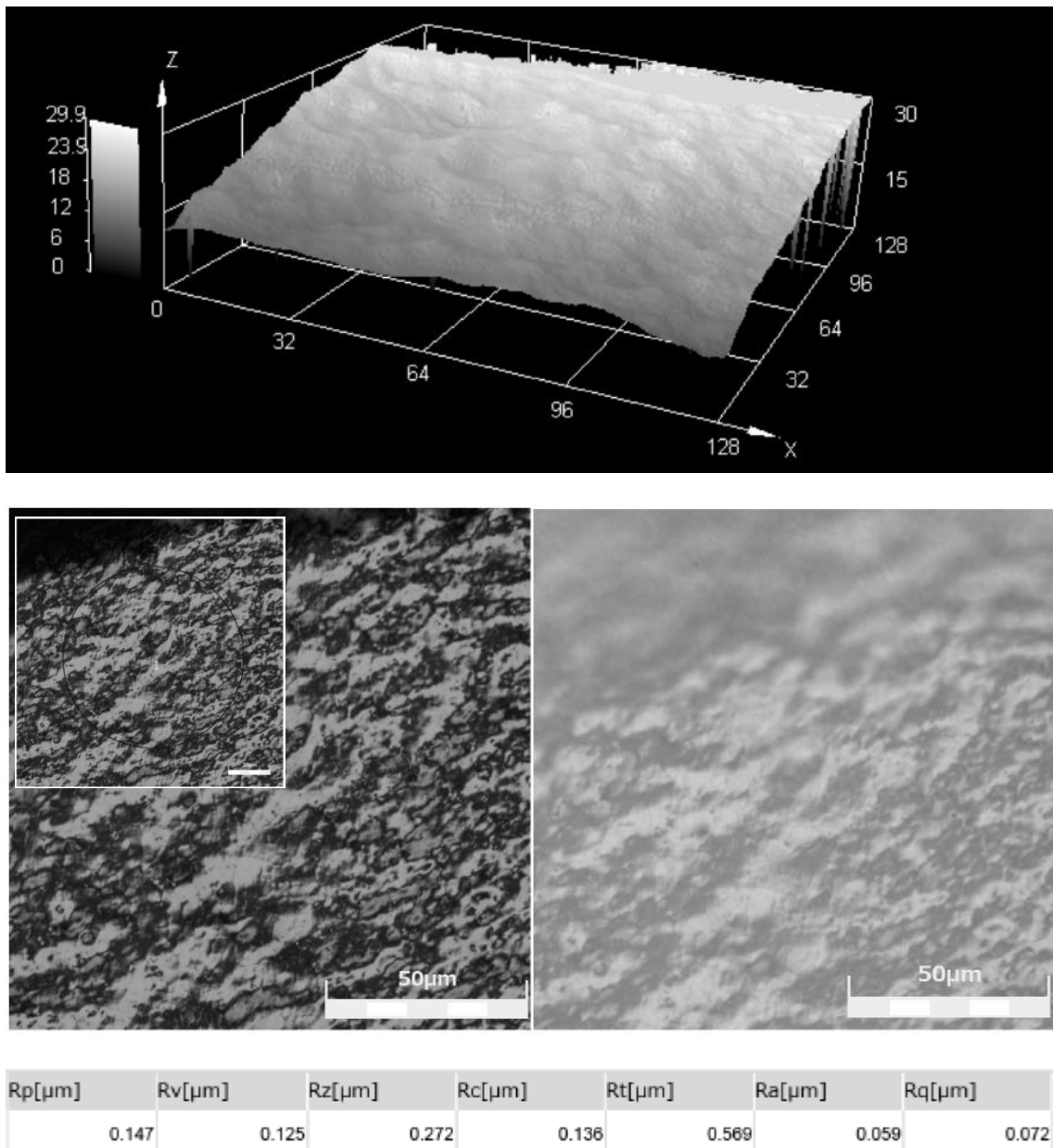


Figura G.15 Micrografia (Confocal) da amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

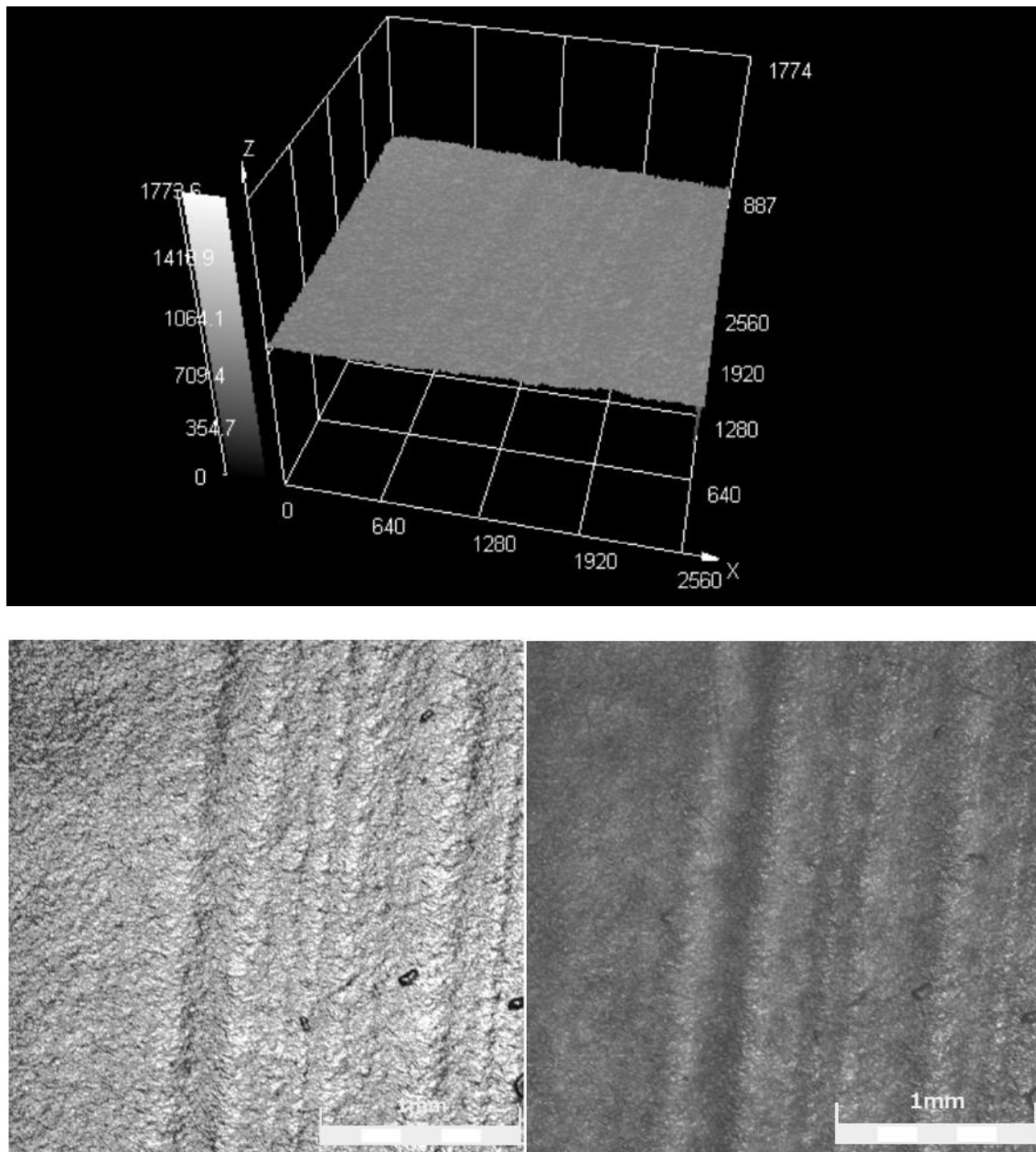


Figura G.16 Micrografia (Confocal) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

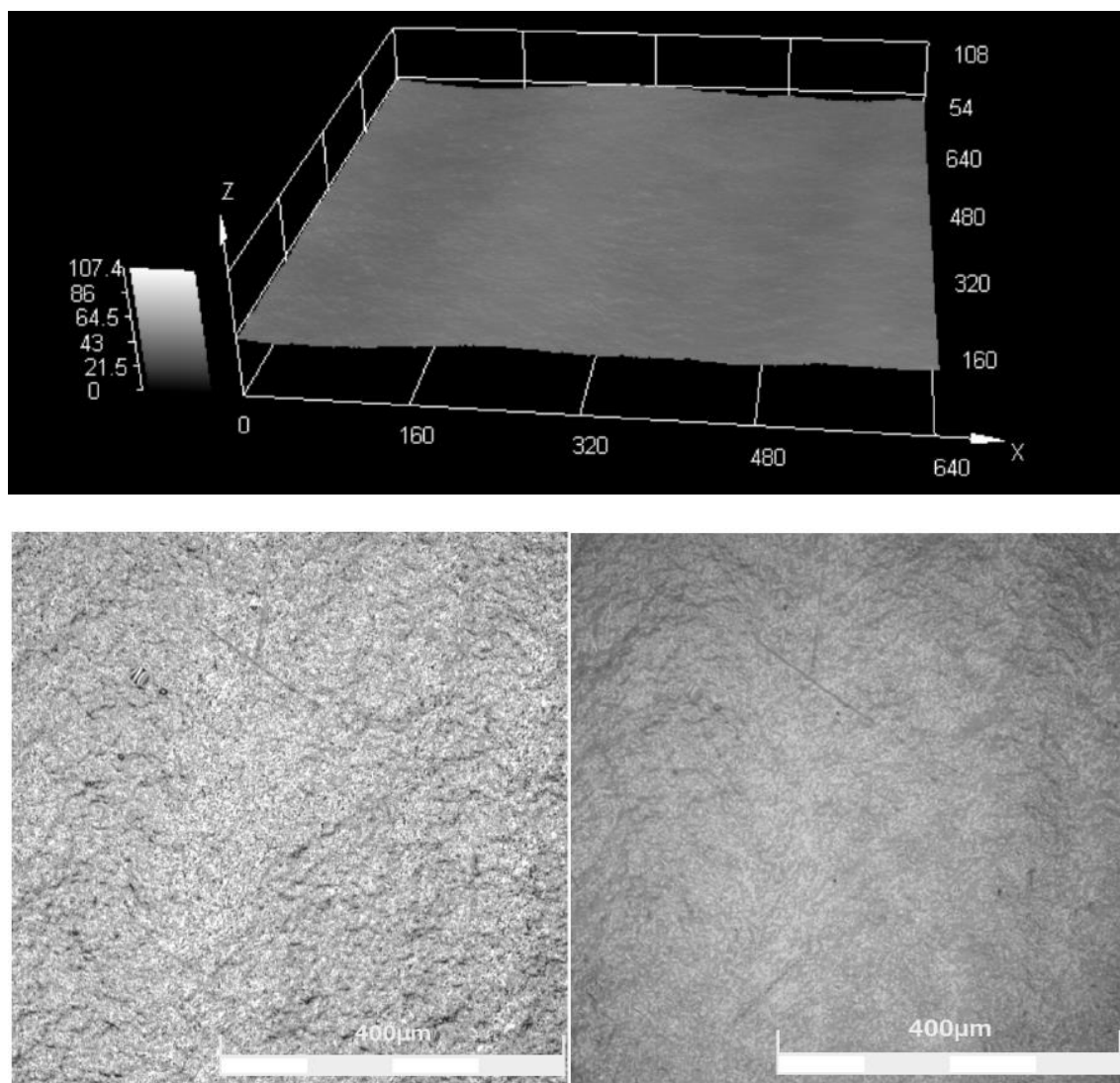
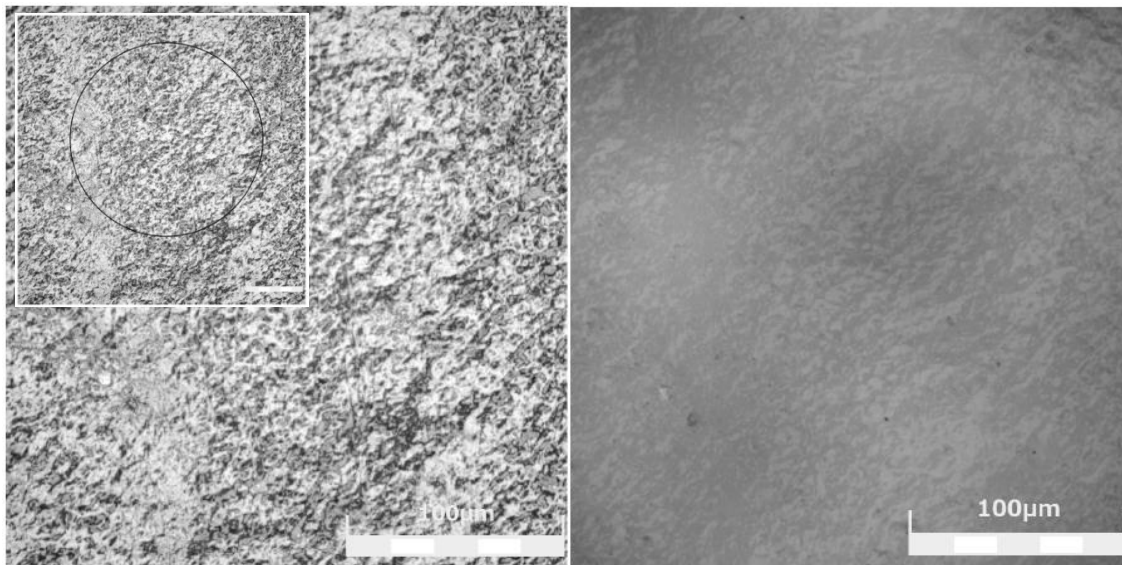
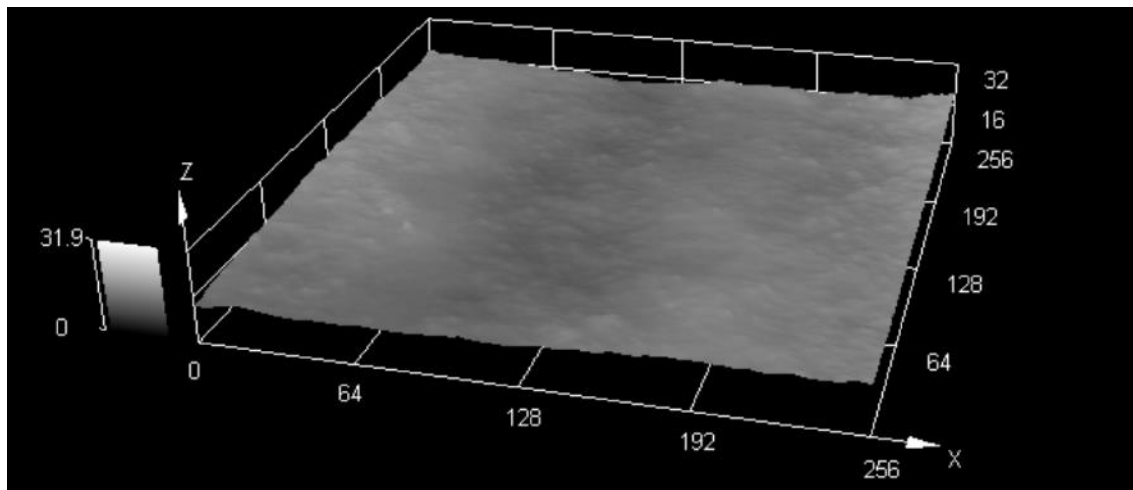


Figura G.17 Micrografia (Confocal) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.669	0.624	1.294	1.087	1.709	0.289	0.338

Figura G.18 Micrografia (Confocal) da amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 100 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

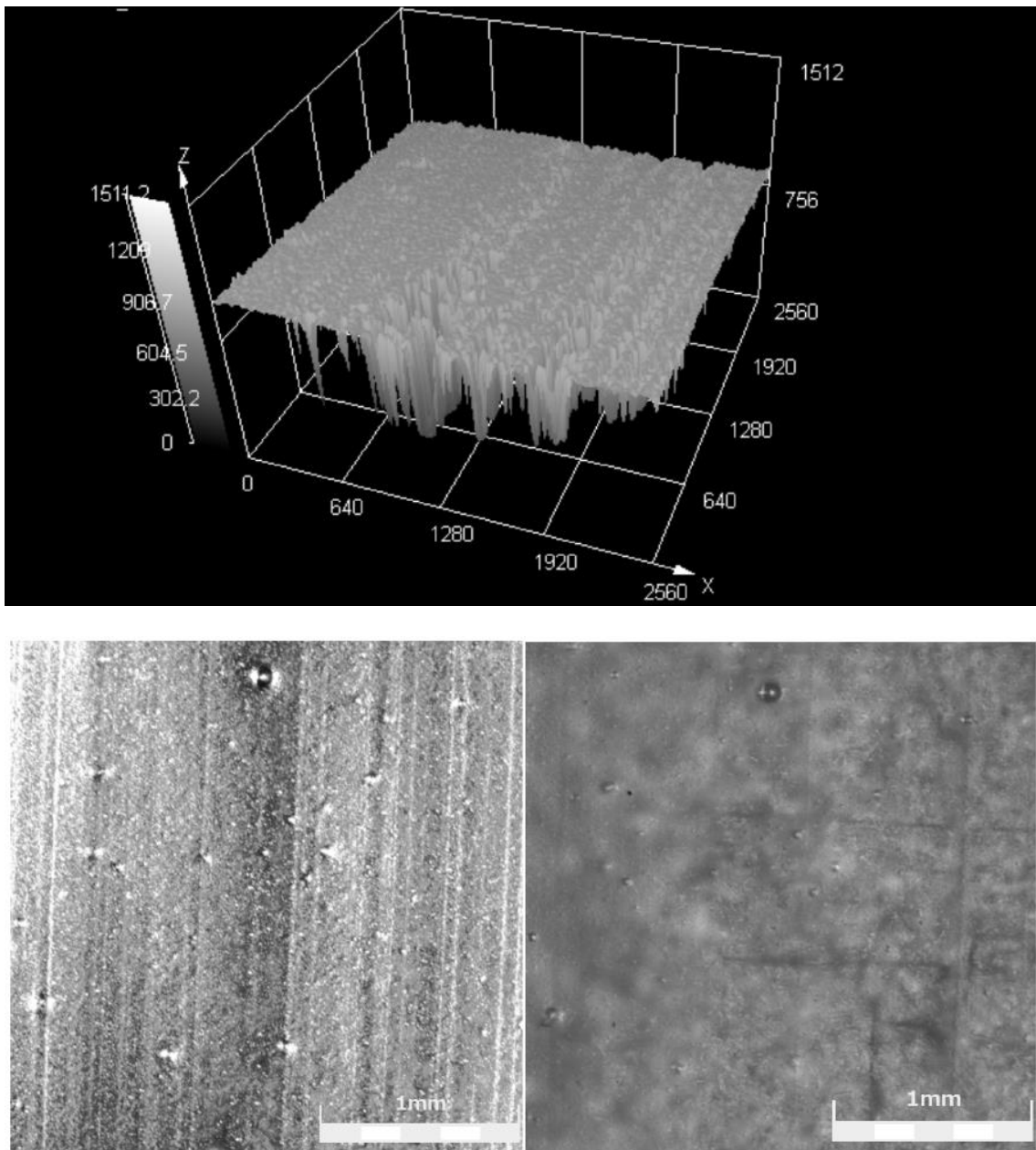


Figura G.19 Micrografia (Confocal) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

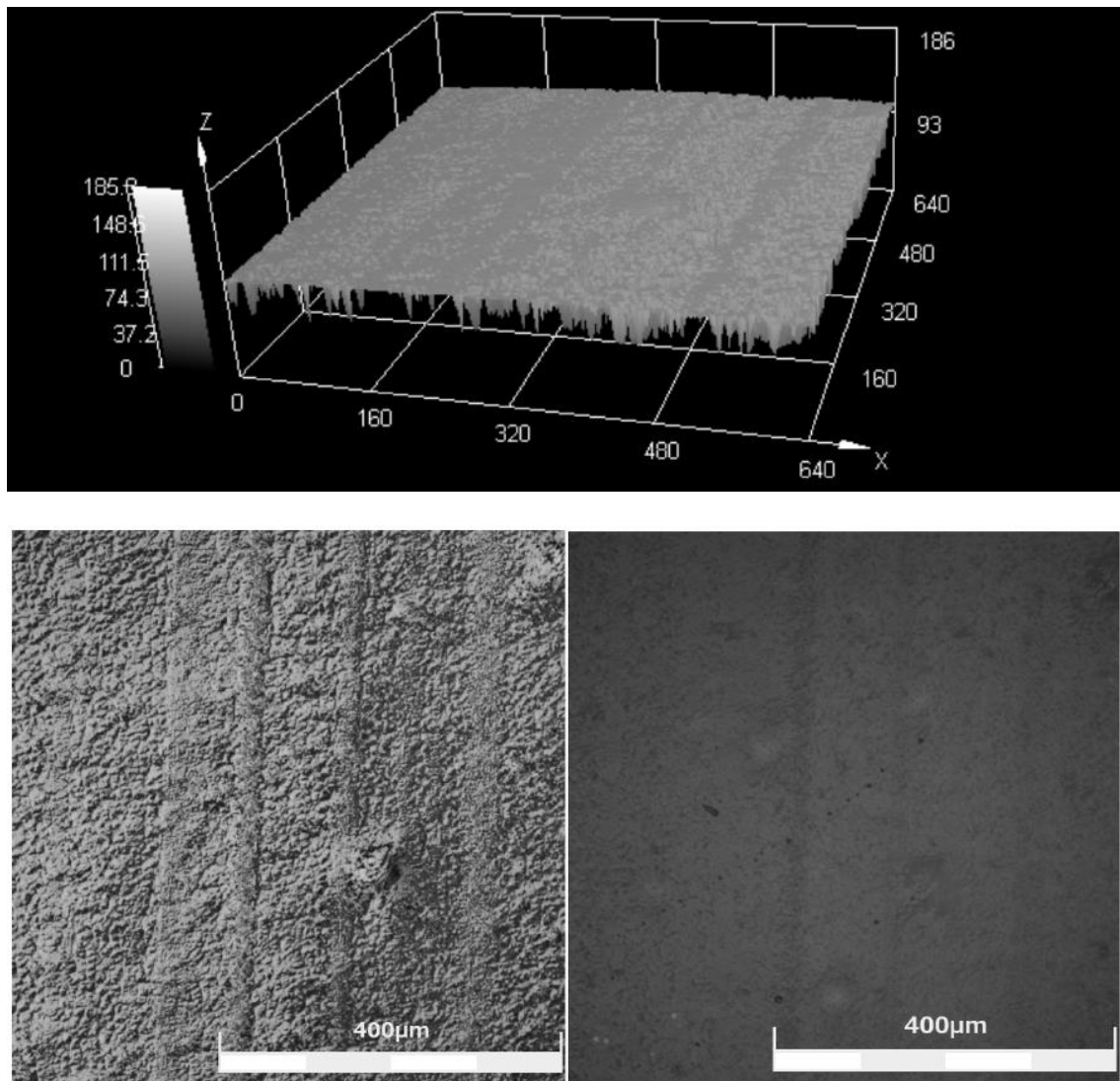
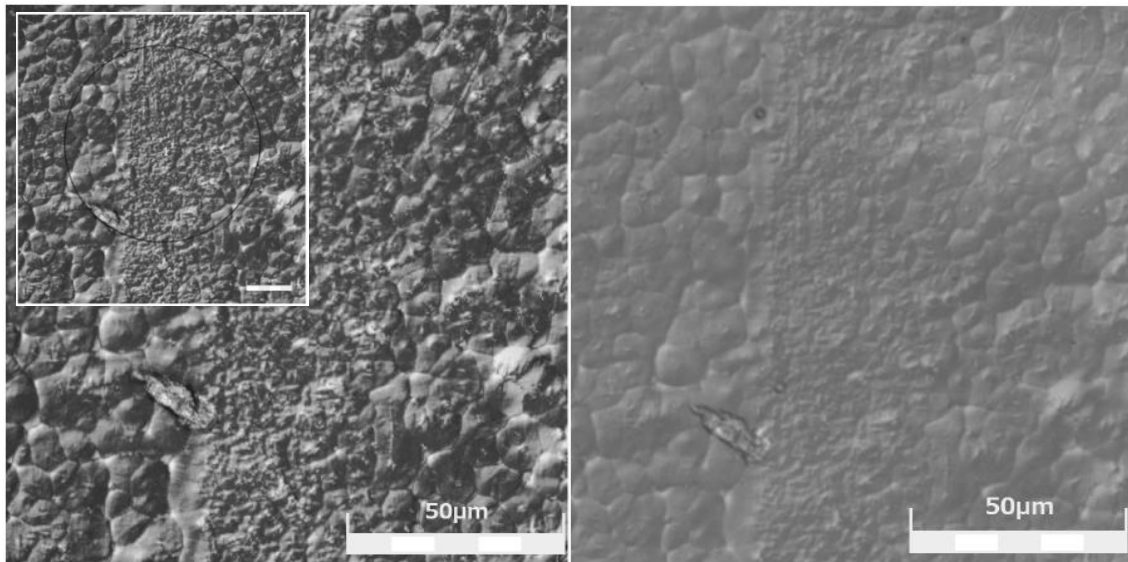
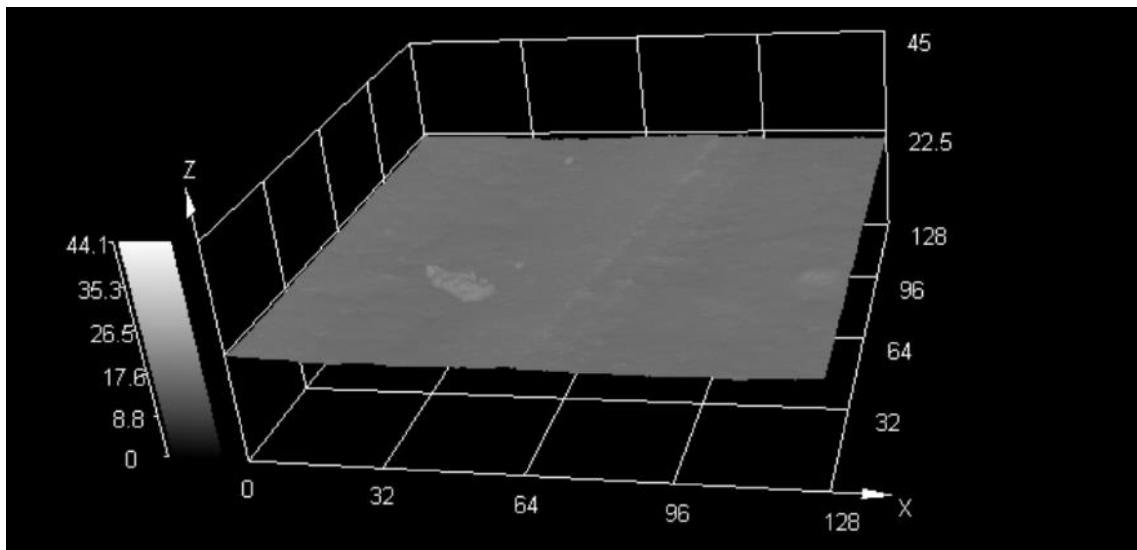


Figura G.20 Micrografia (Confocal) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.170	0.143	0.313	0.160	1.463	0.056	0.073

Figura G.21 Micrografia (Confocal) da amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

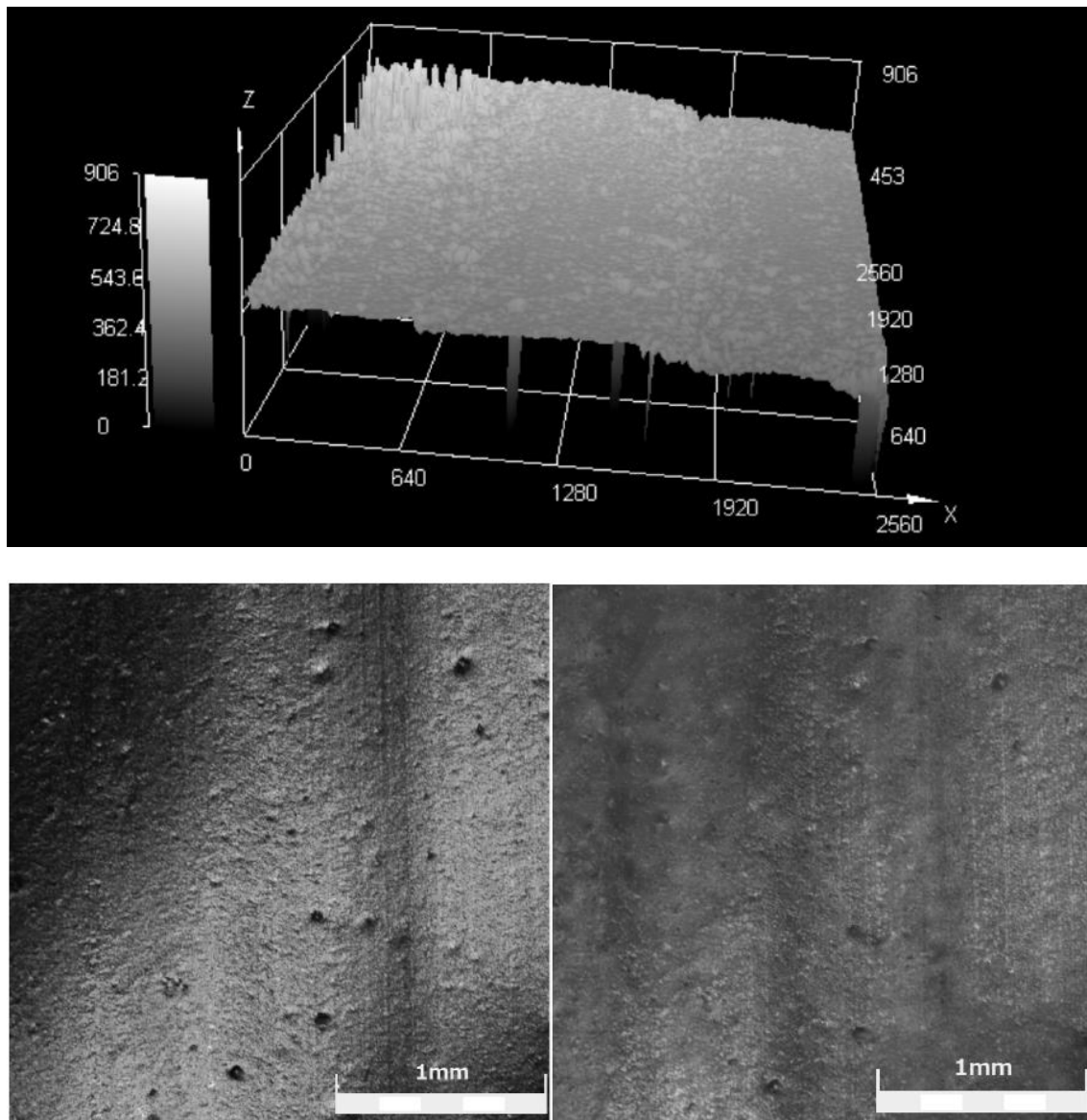


Figura G.22 Micrografia (Confocal) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 1 mm).

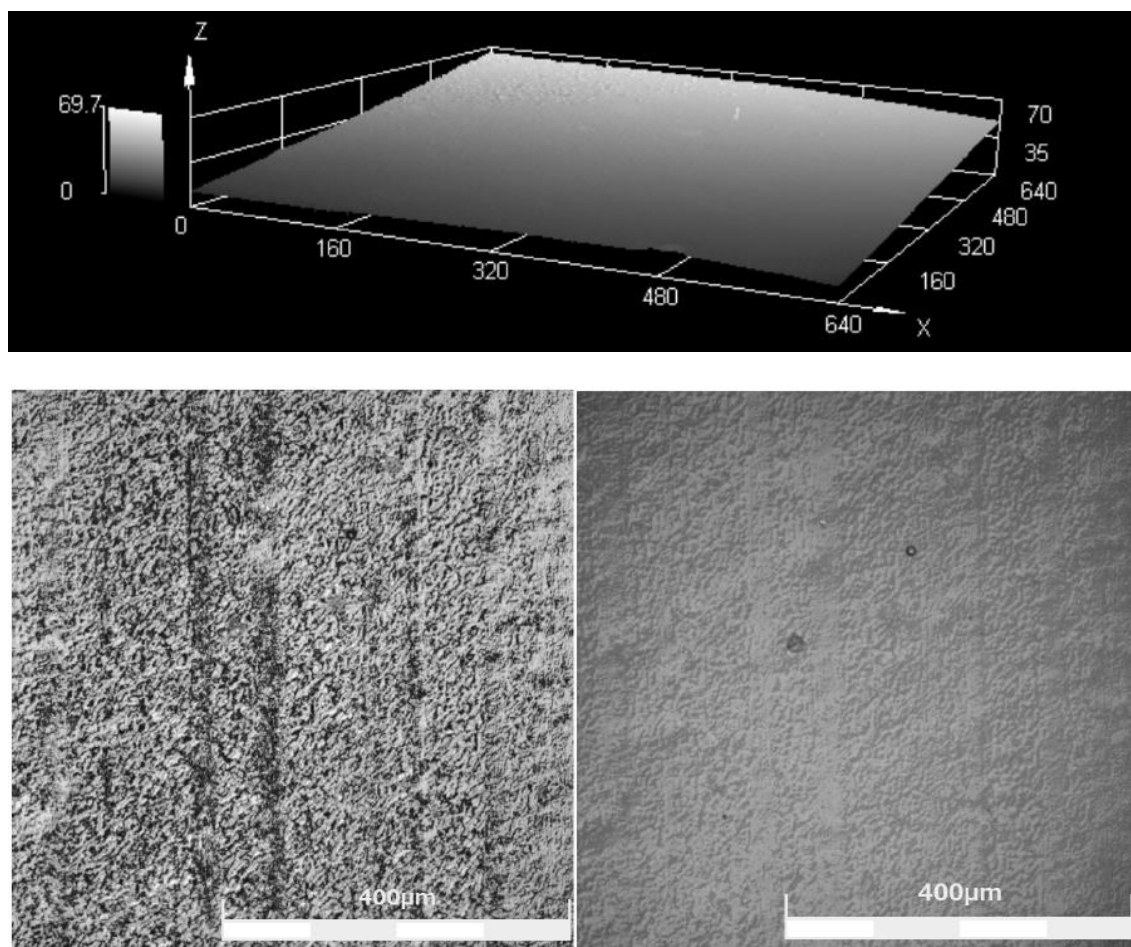
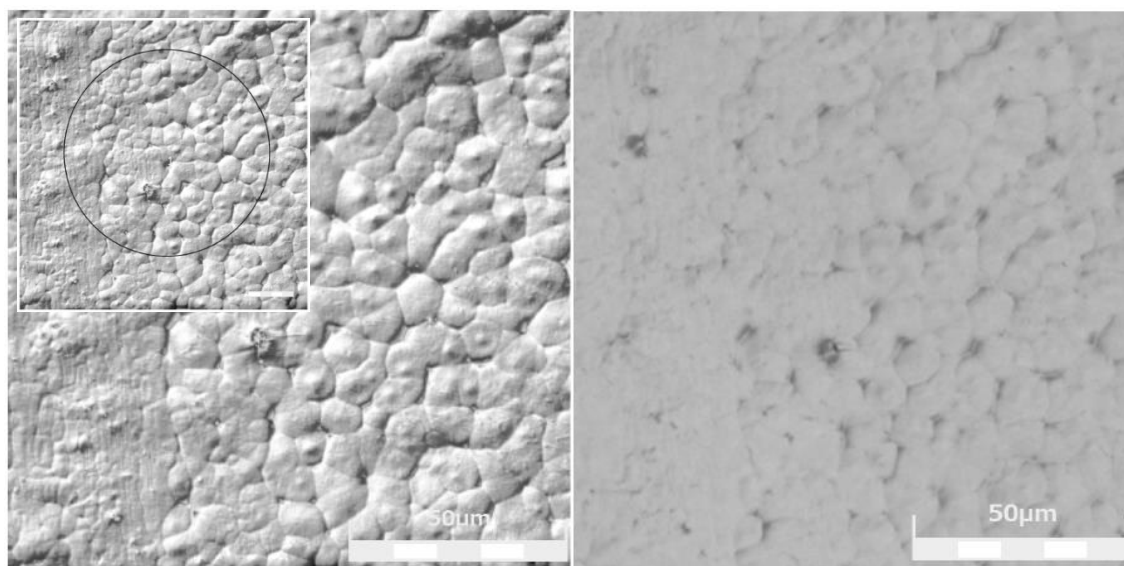
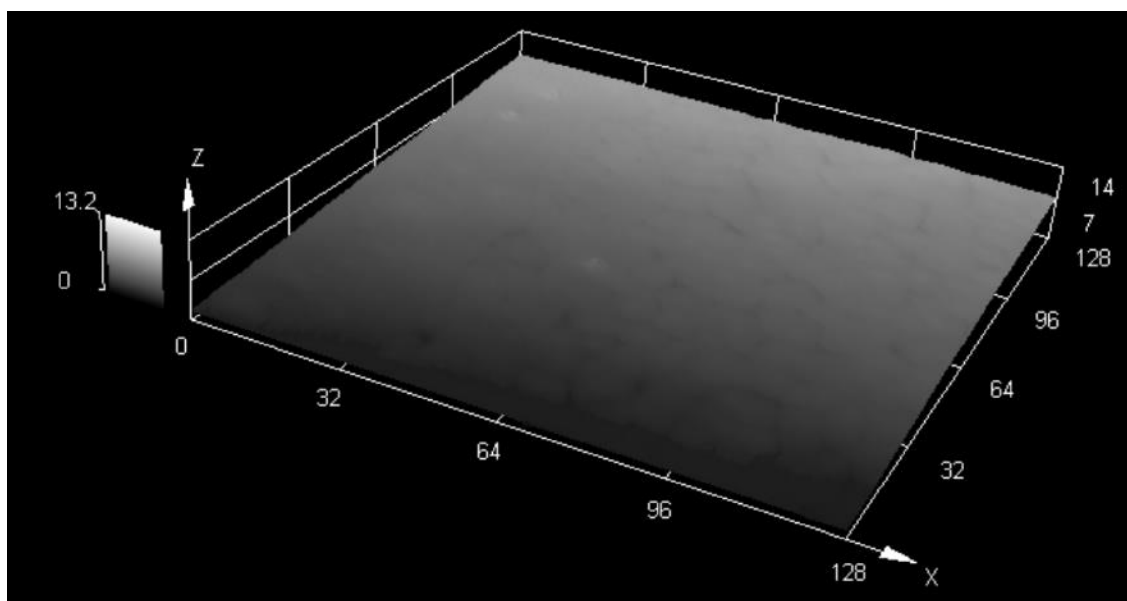


Figura G.23 Micrografia (Confocal) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).



Rp[μm]	Rv[μm]	Rz[μm]	Rc[μm]	Rt[μm]	Ra[μm]	Rq[μm]
0.028	0.034	0.062	0.036	0.207	0.013	0.016

Figura G.24 Micrografia (Confocal) da amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

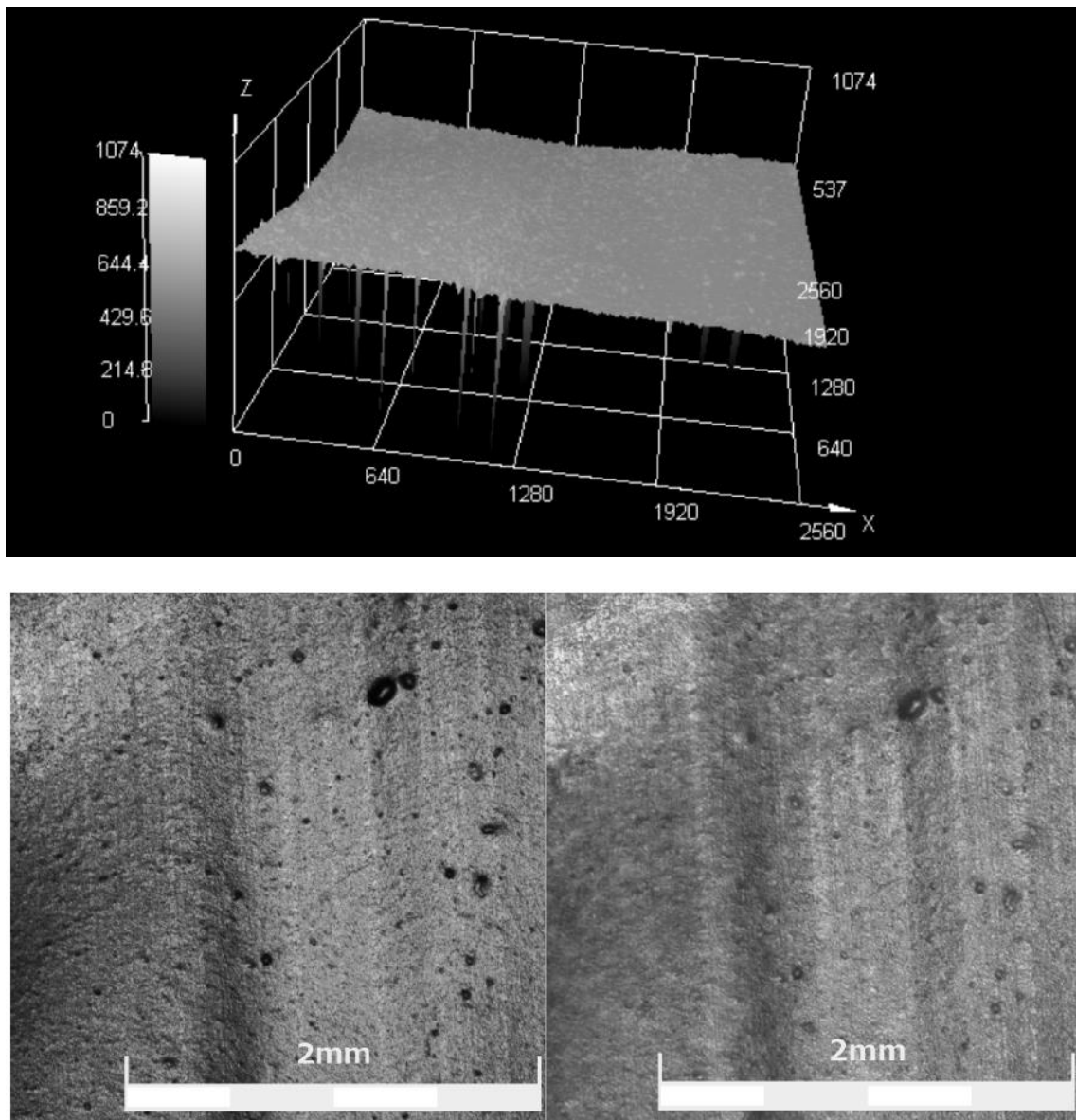


Figura G.25 Micrografia (Confocal) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 5x; escala = 2 mm).

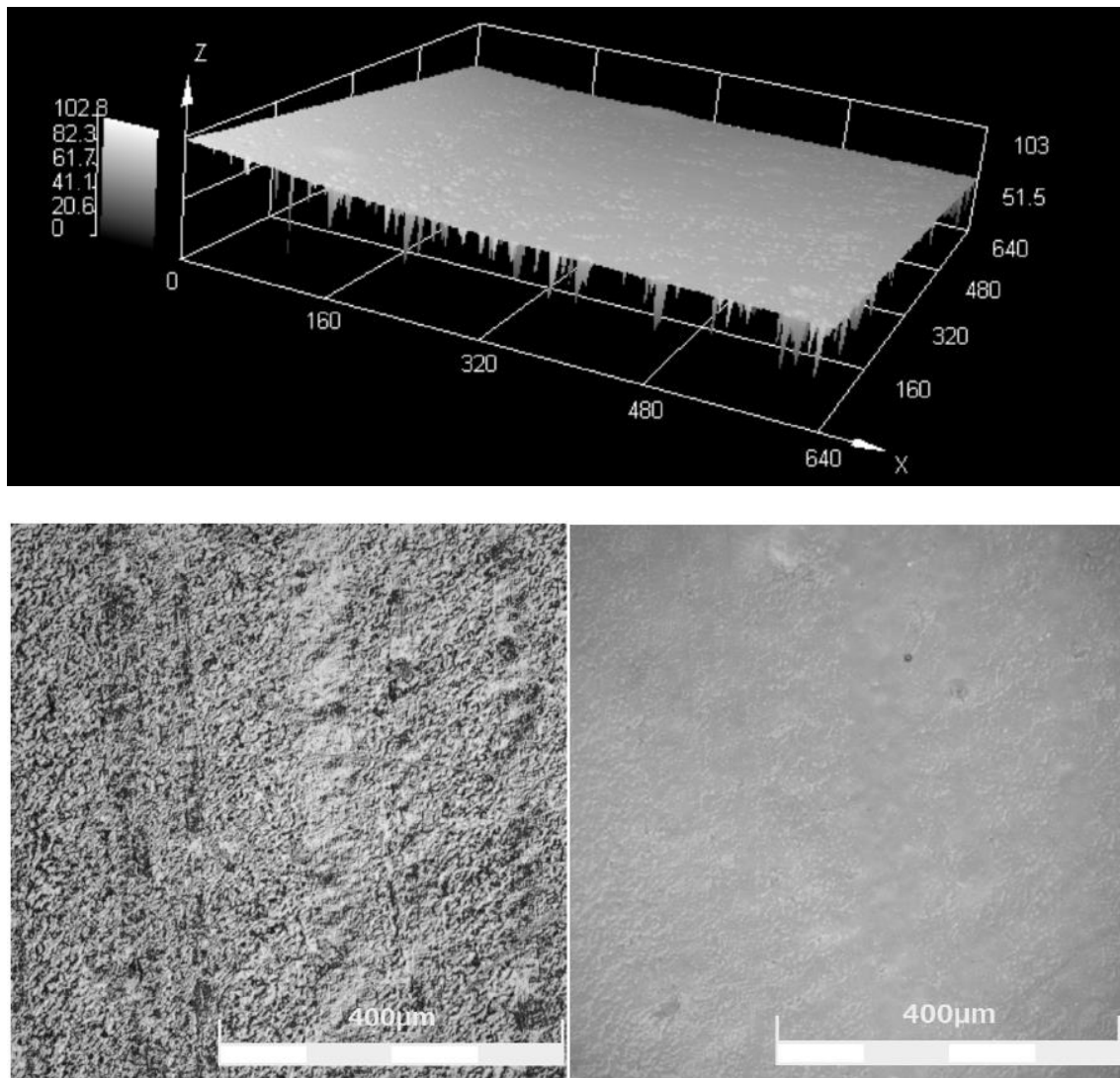


Figura G.26 Micrografia (Confocal) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 20x; escala = 400 μm).

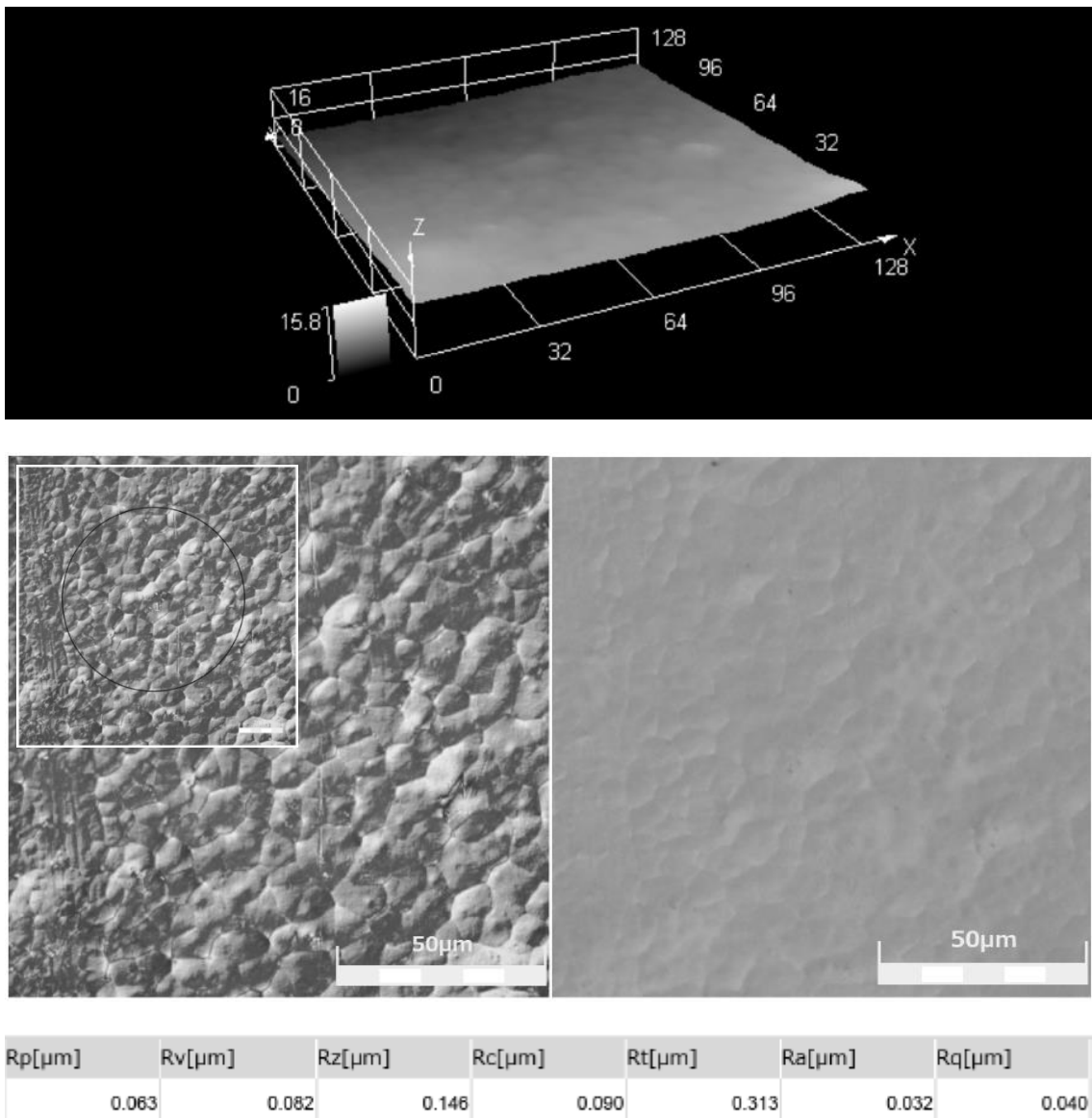


Figura G.27 Micrografia (Confocal) da amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (Imagem a laser 3D, imagem a laser 2D e imagem ótica; aumento de 50x; escala = 50 μm). Medição da rugosidade no perímetro do círculo azul (imagem laser 2D) por diversos métodos: Rp, Rv, Rz, Rc, Rt, Ra e Rq (em μm).

Apêndice H - Referente ao item 4.31 do capítulo 4 (Etapa 3D – Microscopia de Força Atômica (AFM))

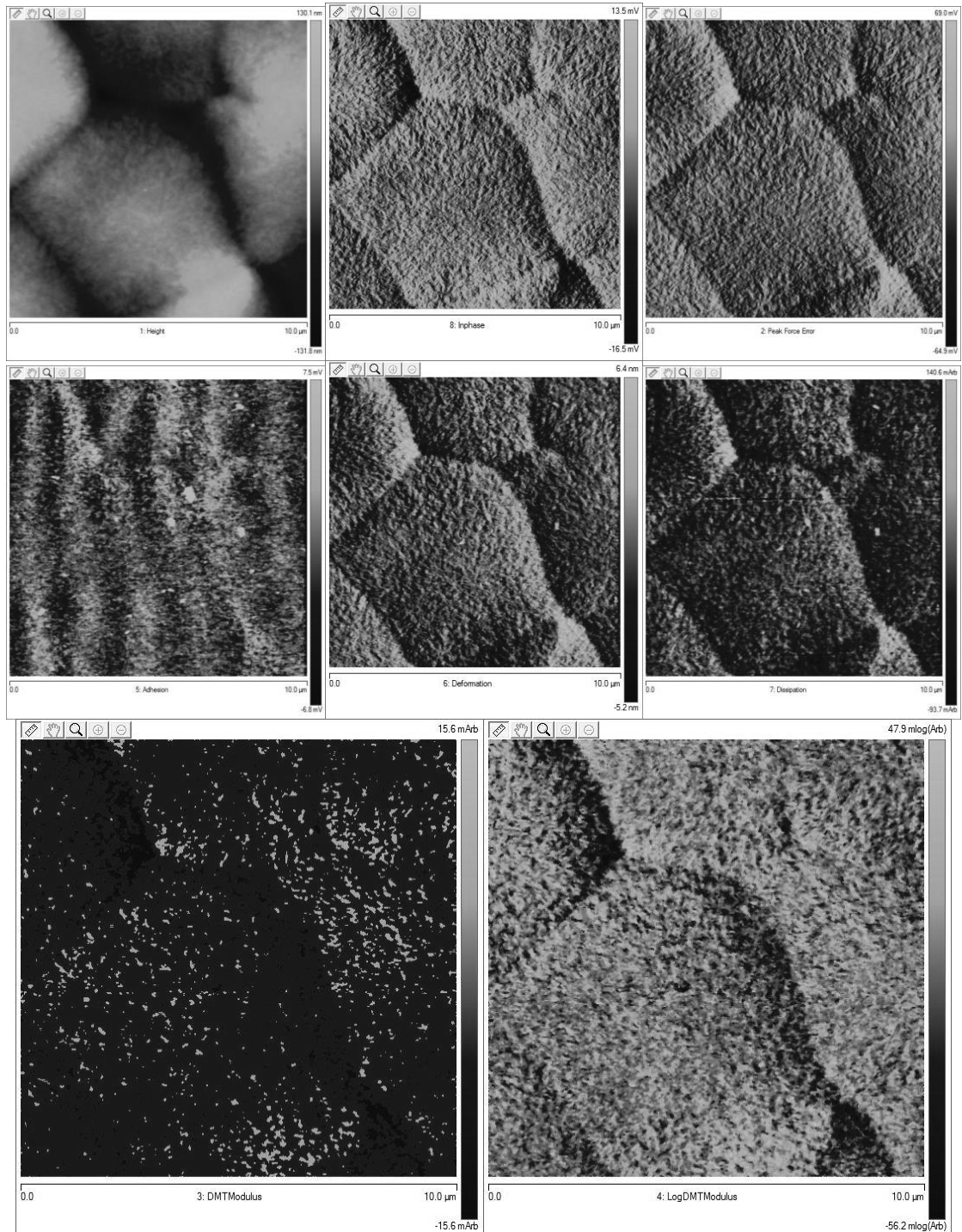


Figura H.1 Resultados de AFM para a amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

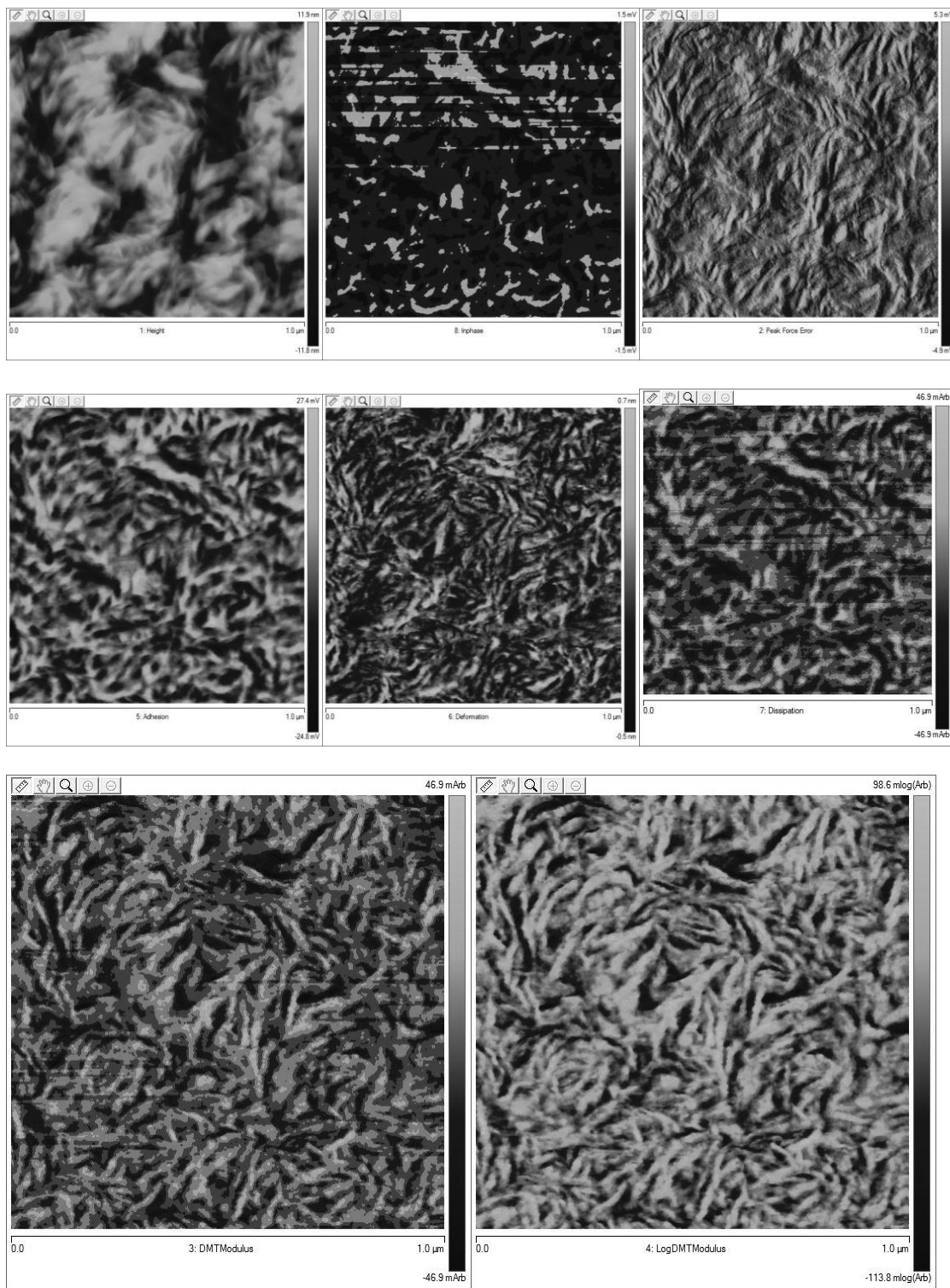


Figura H.2 Resultados de AFM para a amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

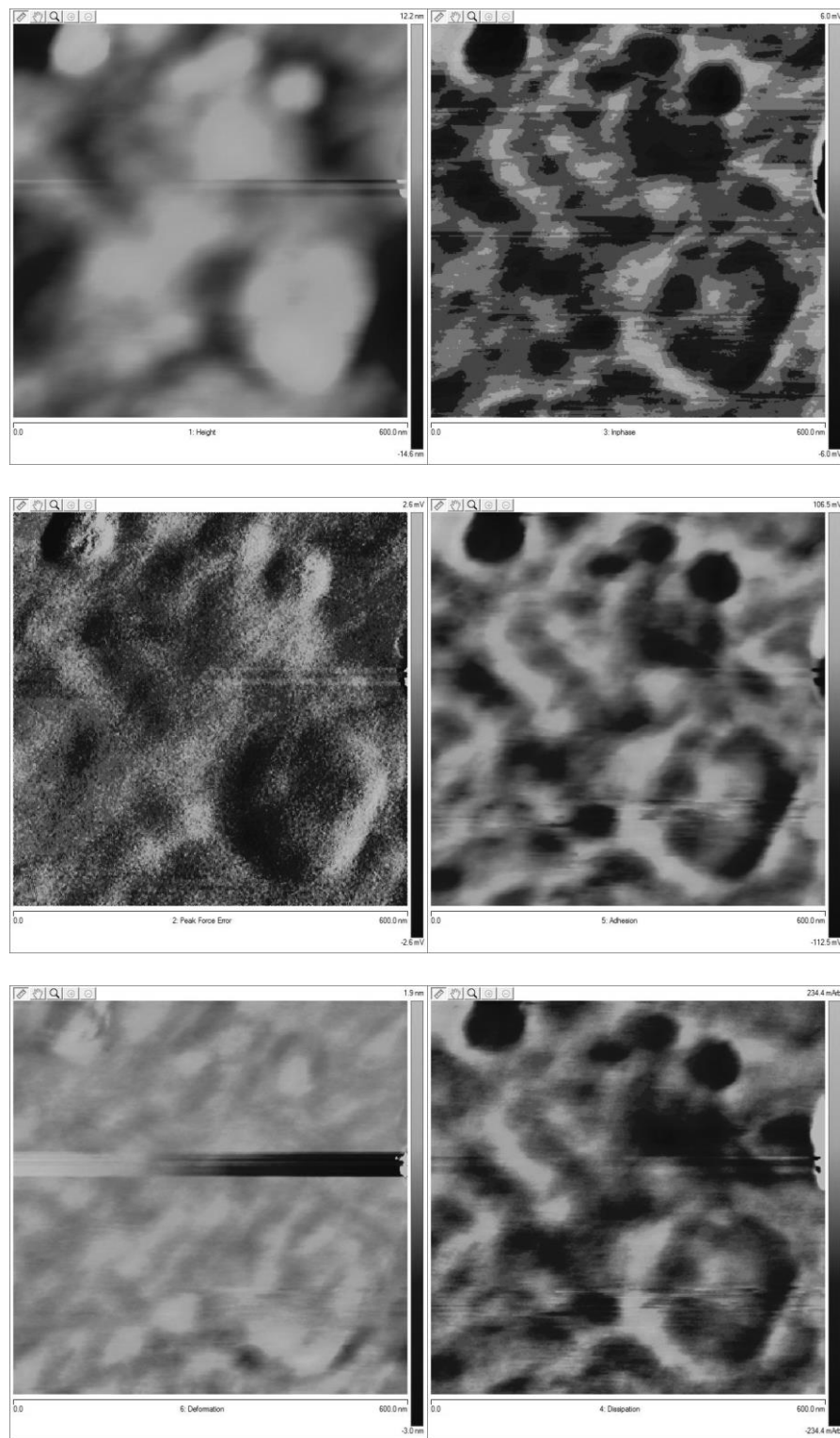


Figura H.3 Resultados de AFM para a amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

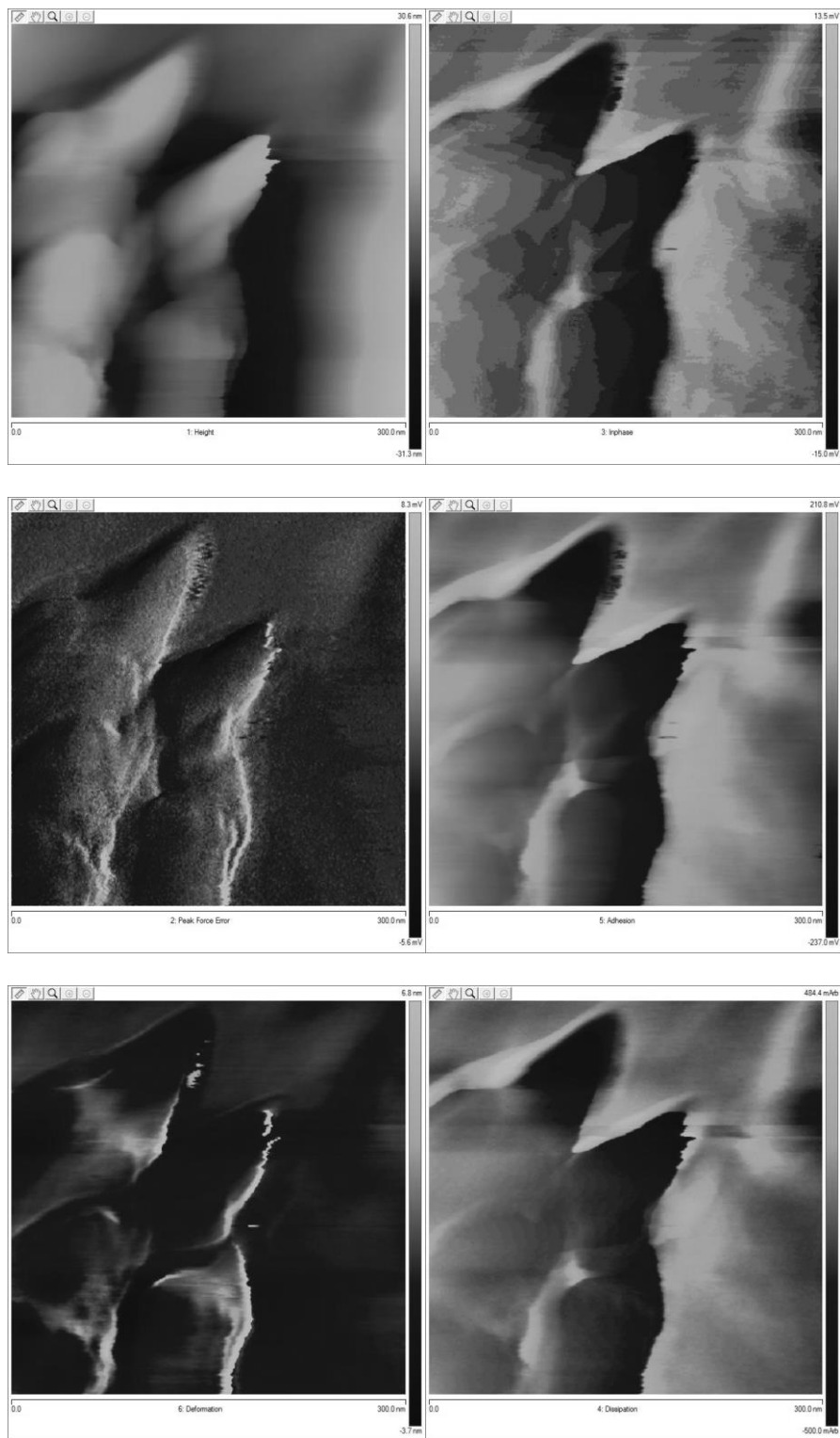


Figura H.4 Resultados de AFM para a amostra 9 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

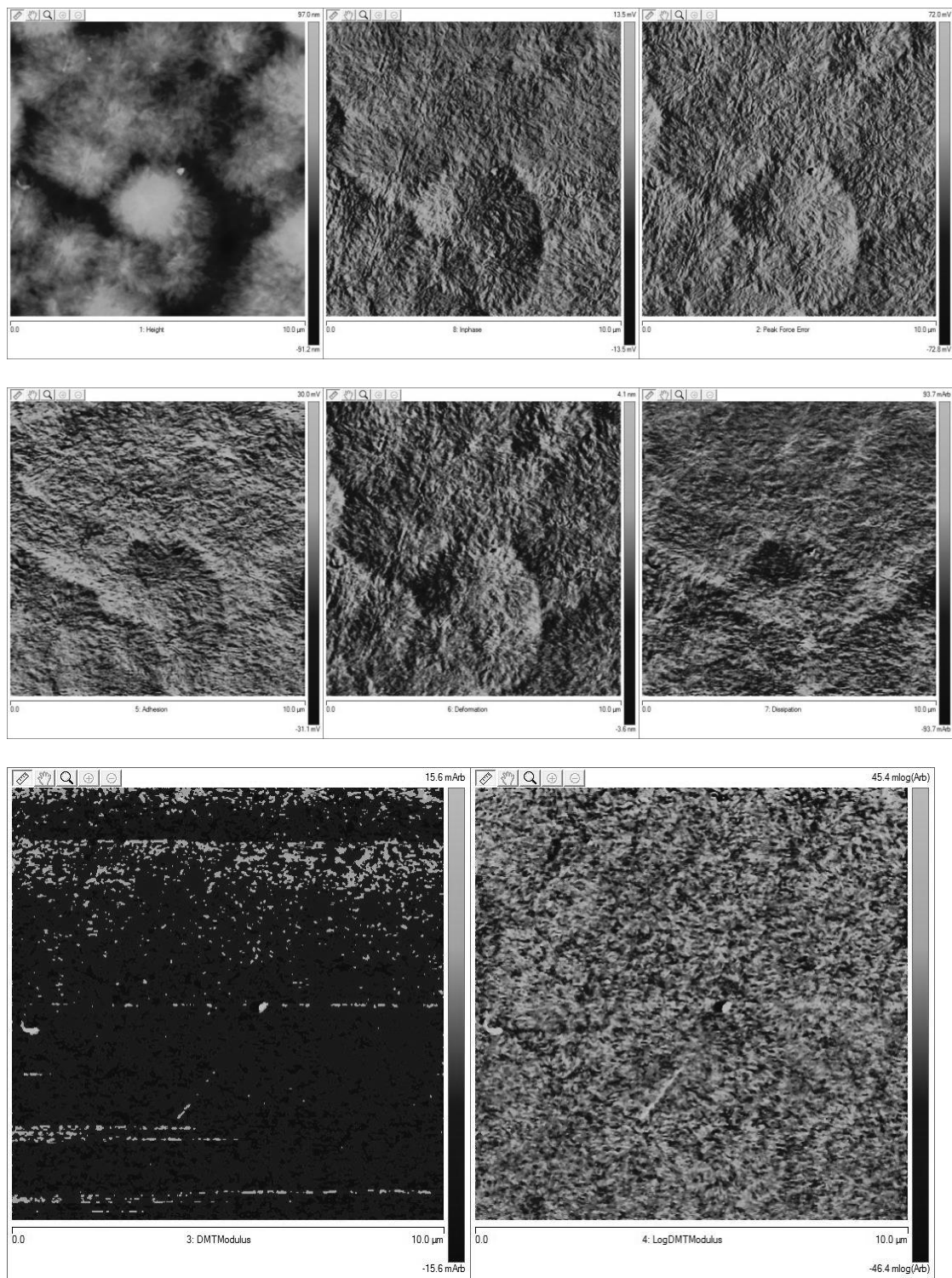


Figura H.5 Resultados de AFM para a amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

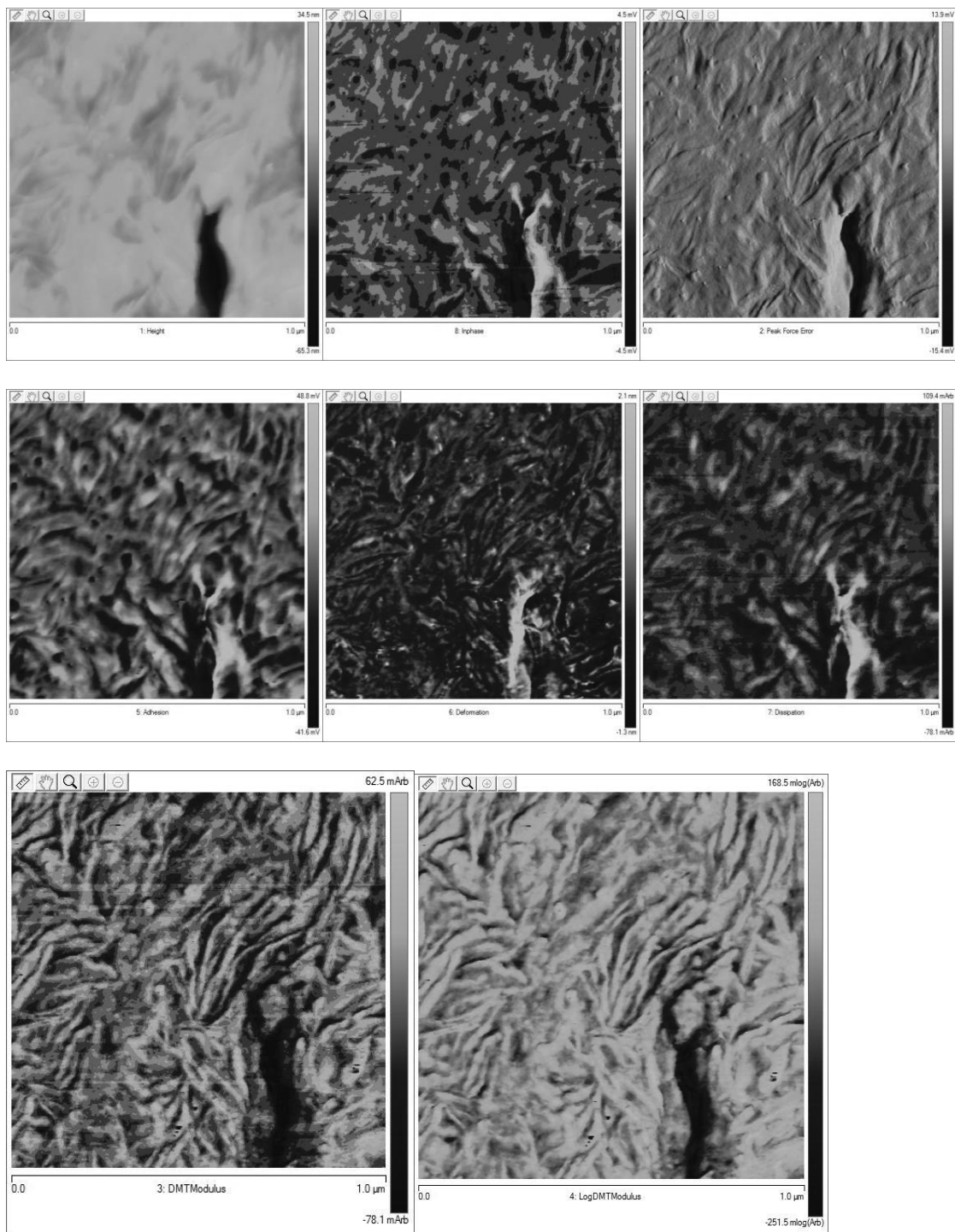


Figura H.6 Resultados de AFM para a amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

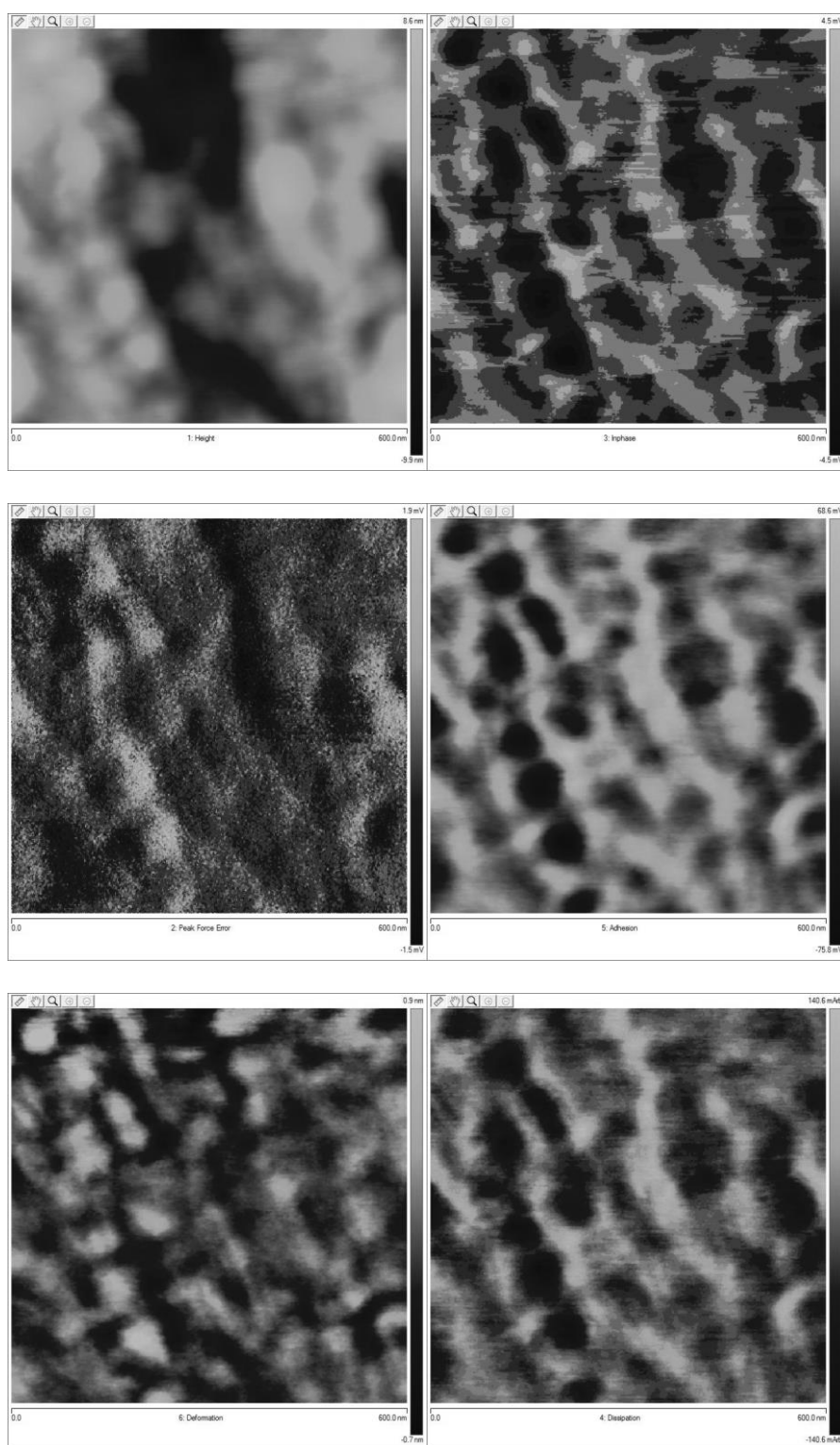


Figura H.7 Resultados de AFM para a amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

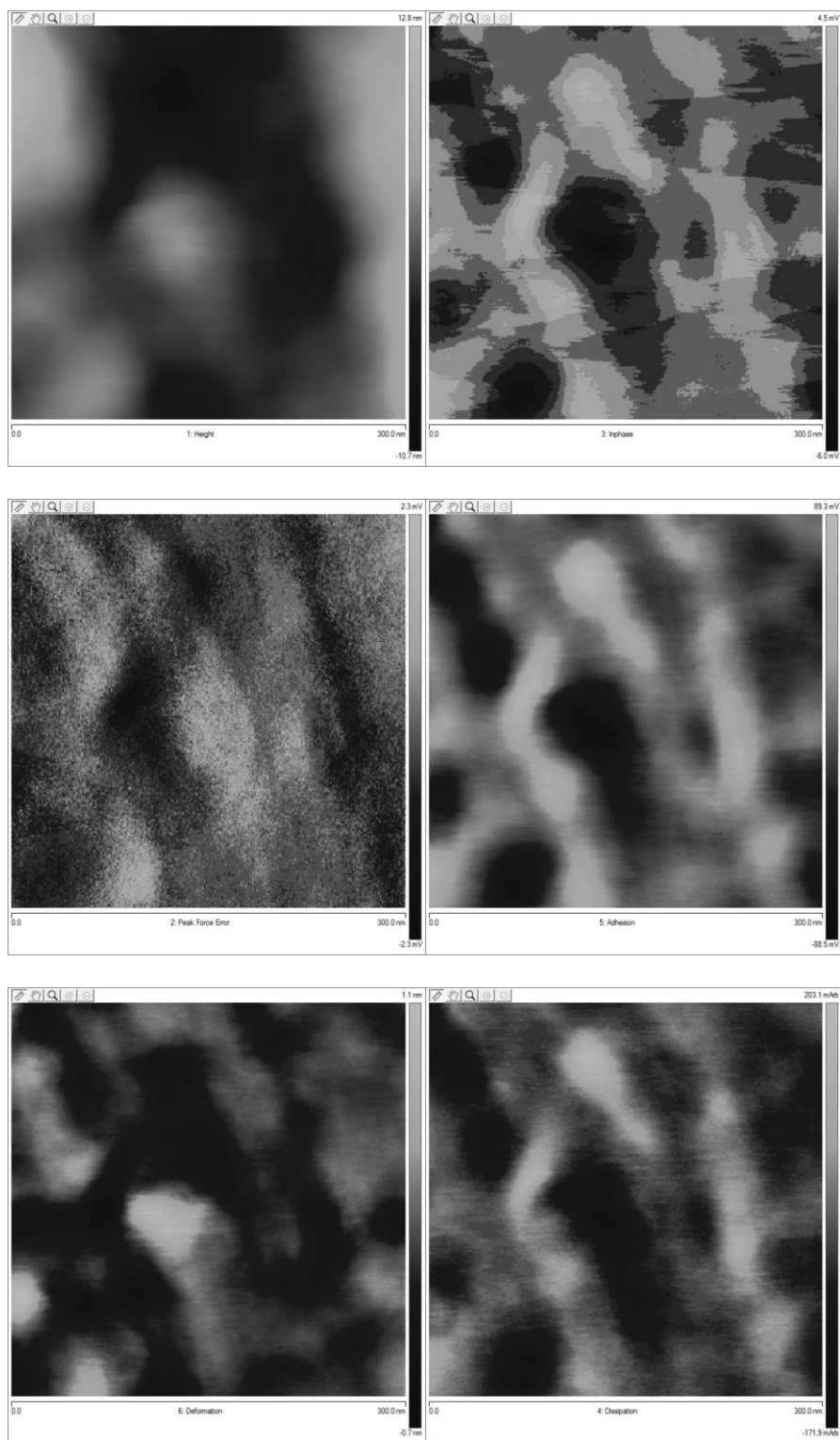


Figura H.8 Resultados de AFM para a amostra 22 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

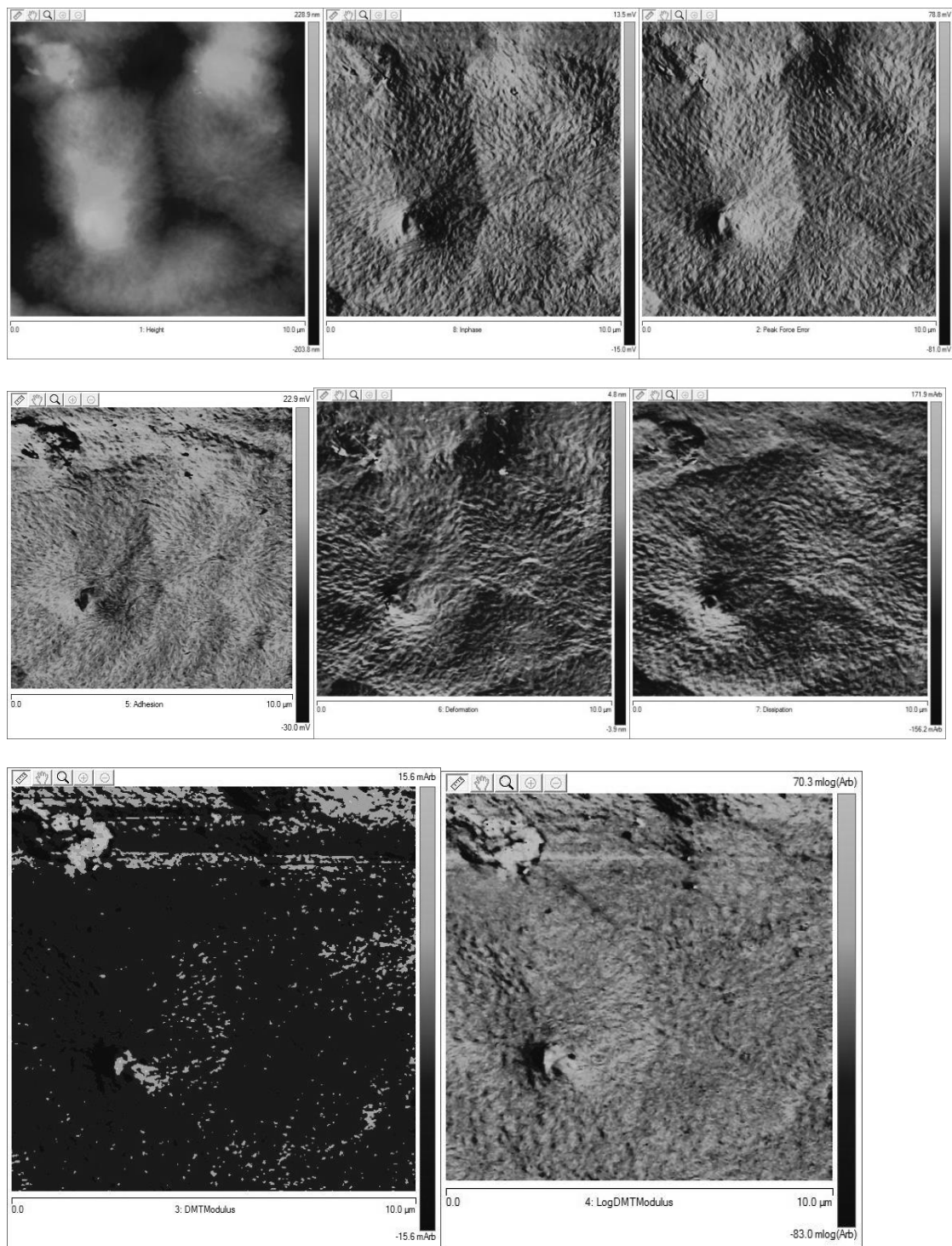


Figura H.9 Resultados de AFM para a amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

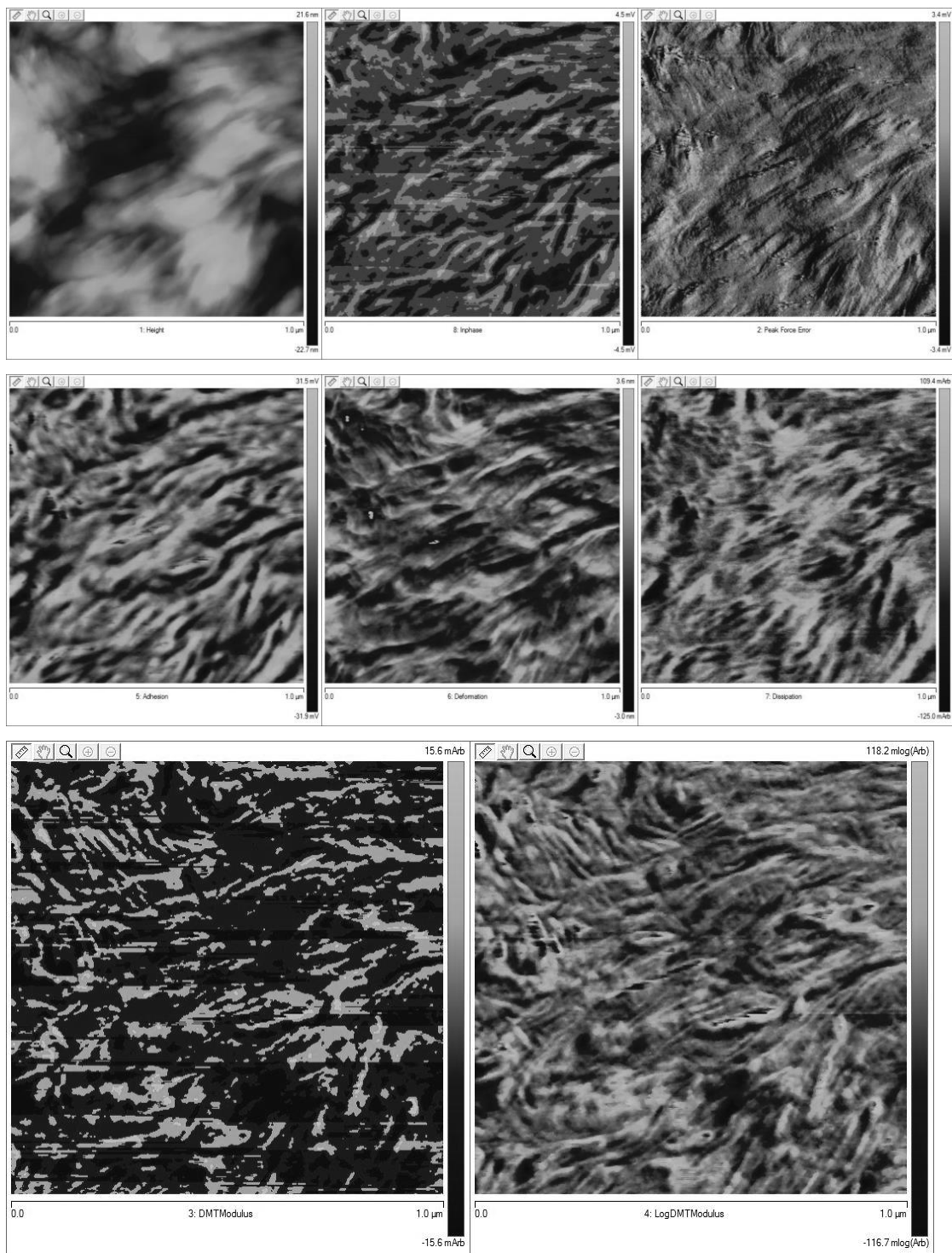


Figura H.10 Resultados de AFM para a amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

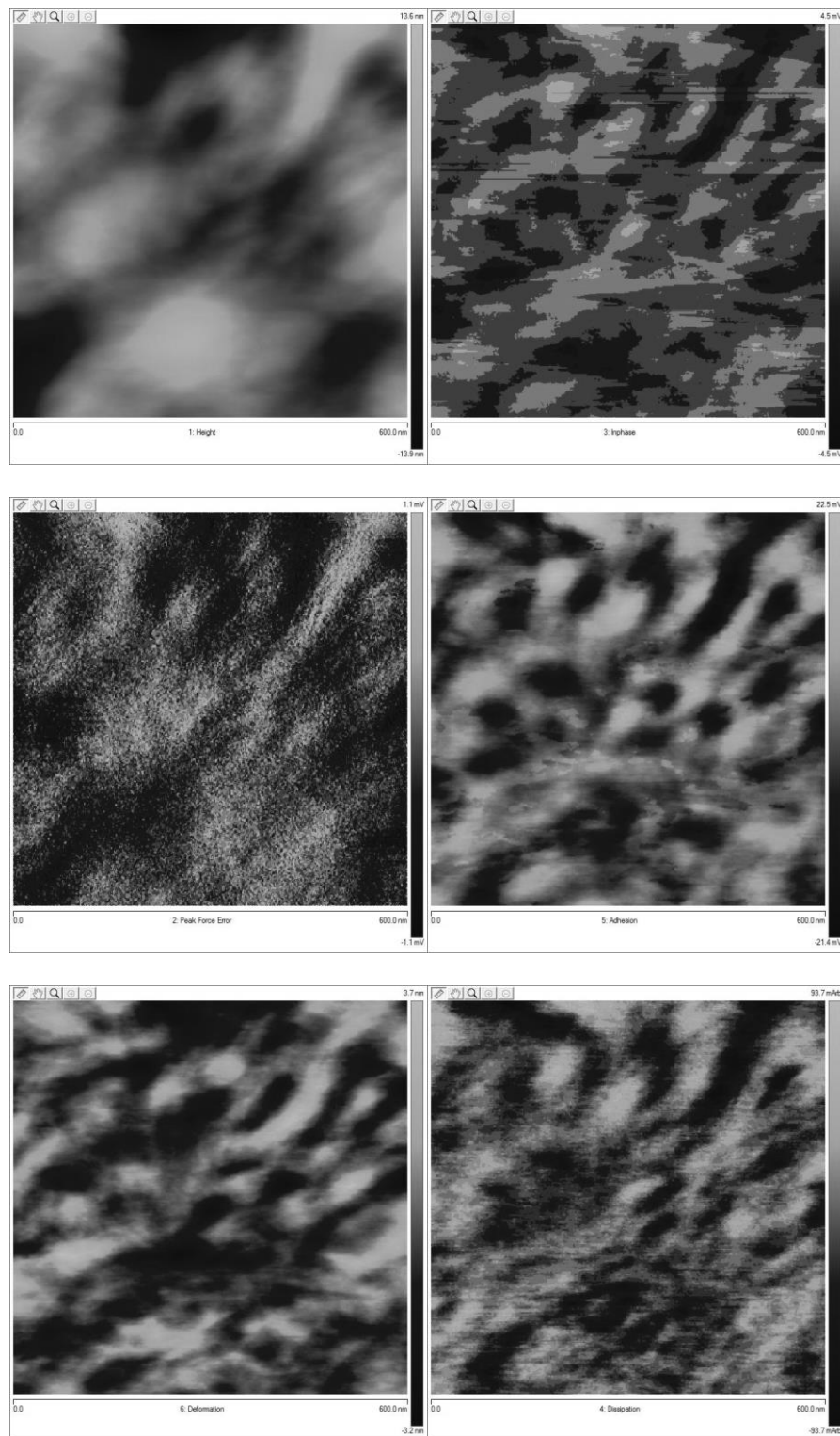


Figura H.11 Resultados de AFM para a amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

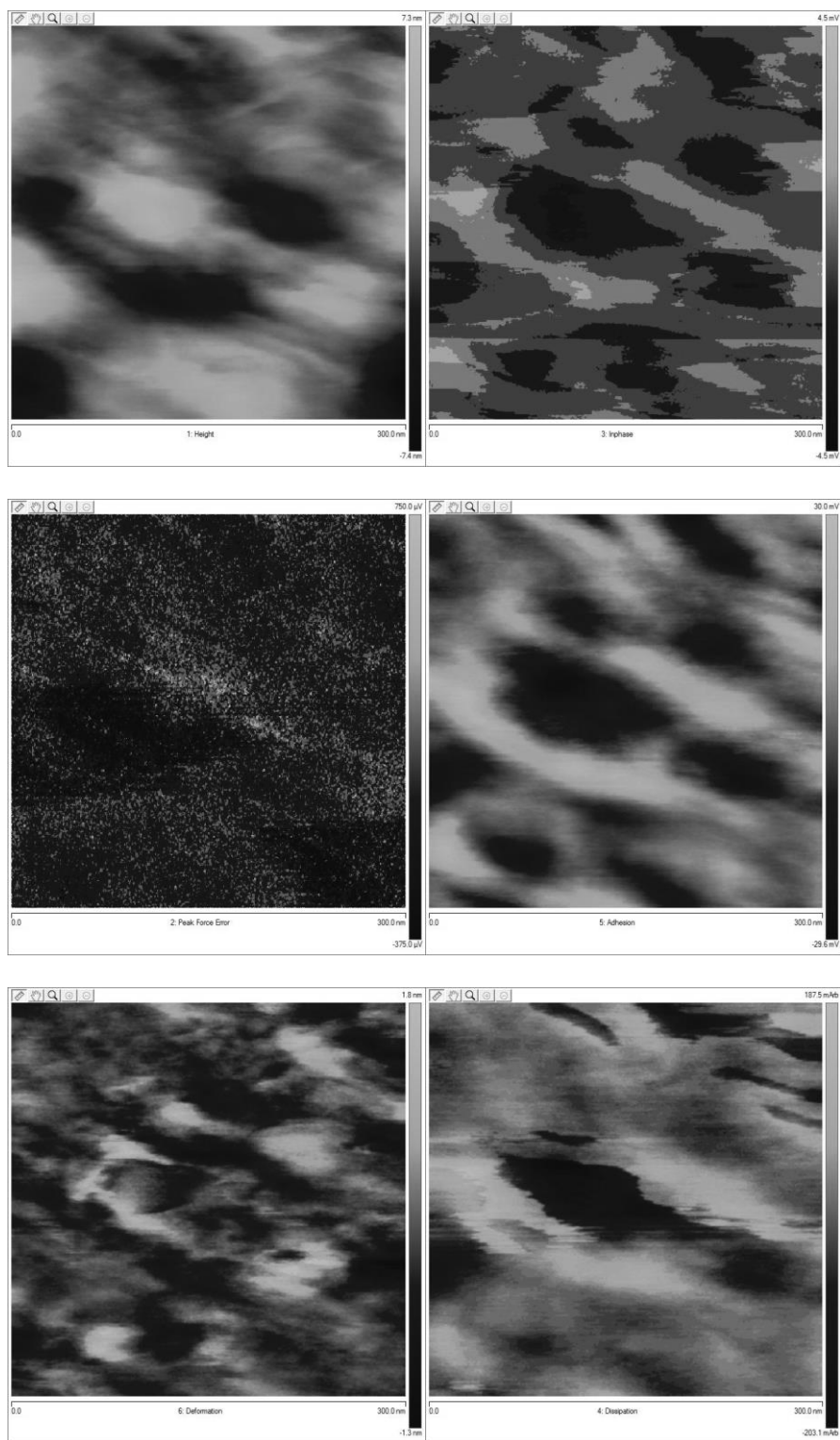


Figura H.12 Resultados de AFM para a amostra 23 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

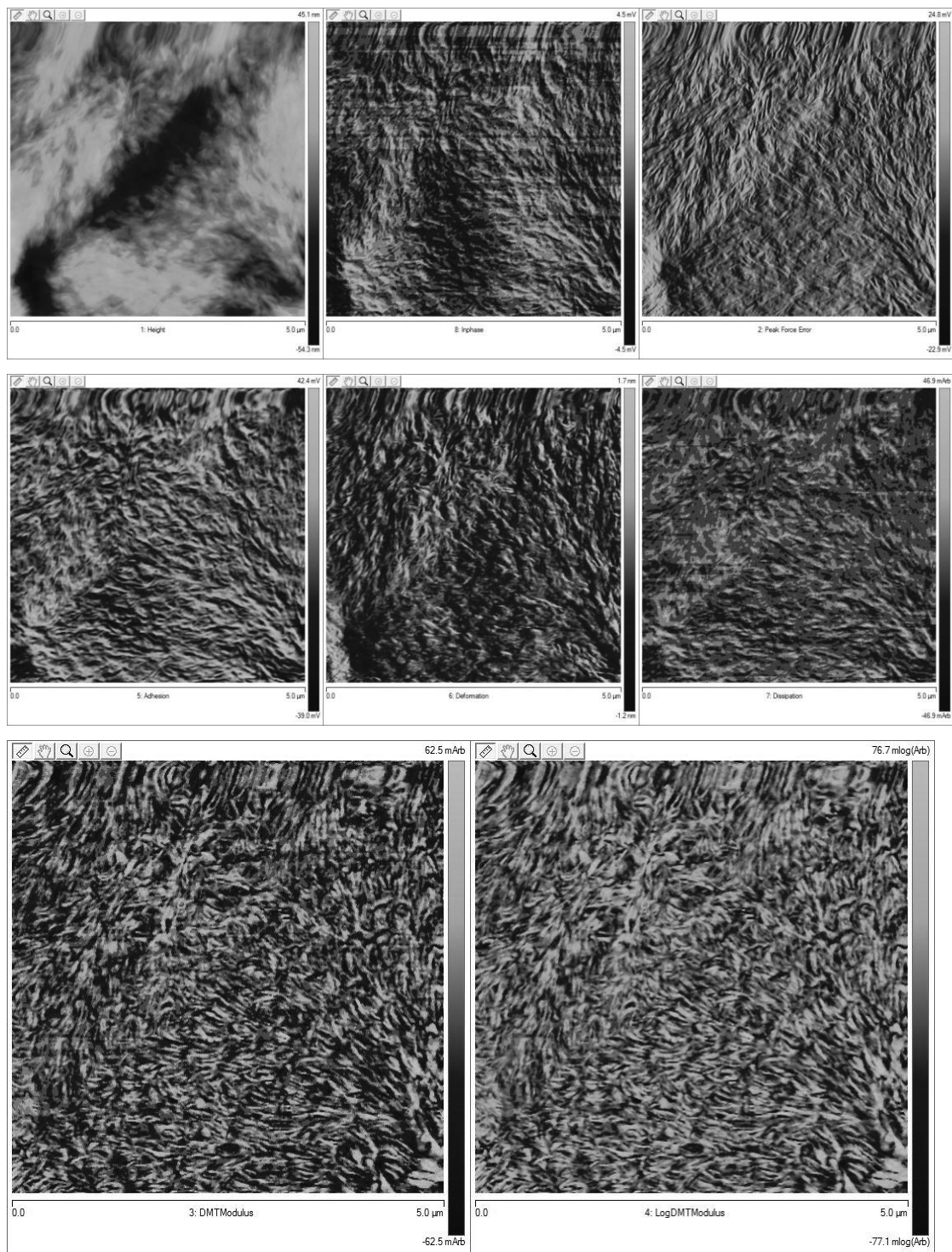


Figura H.13 Resultados de AFM para a amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 5 μm).

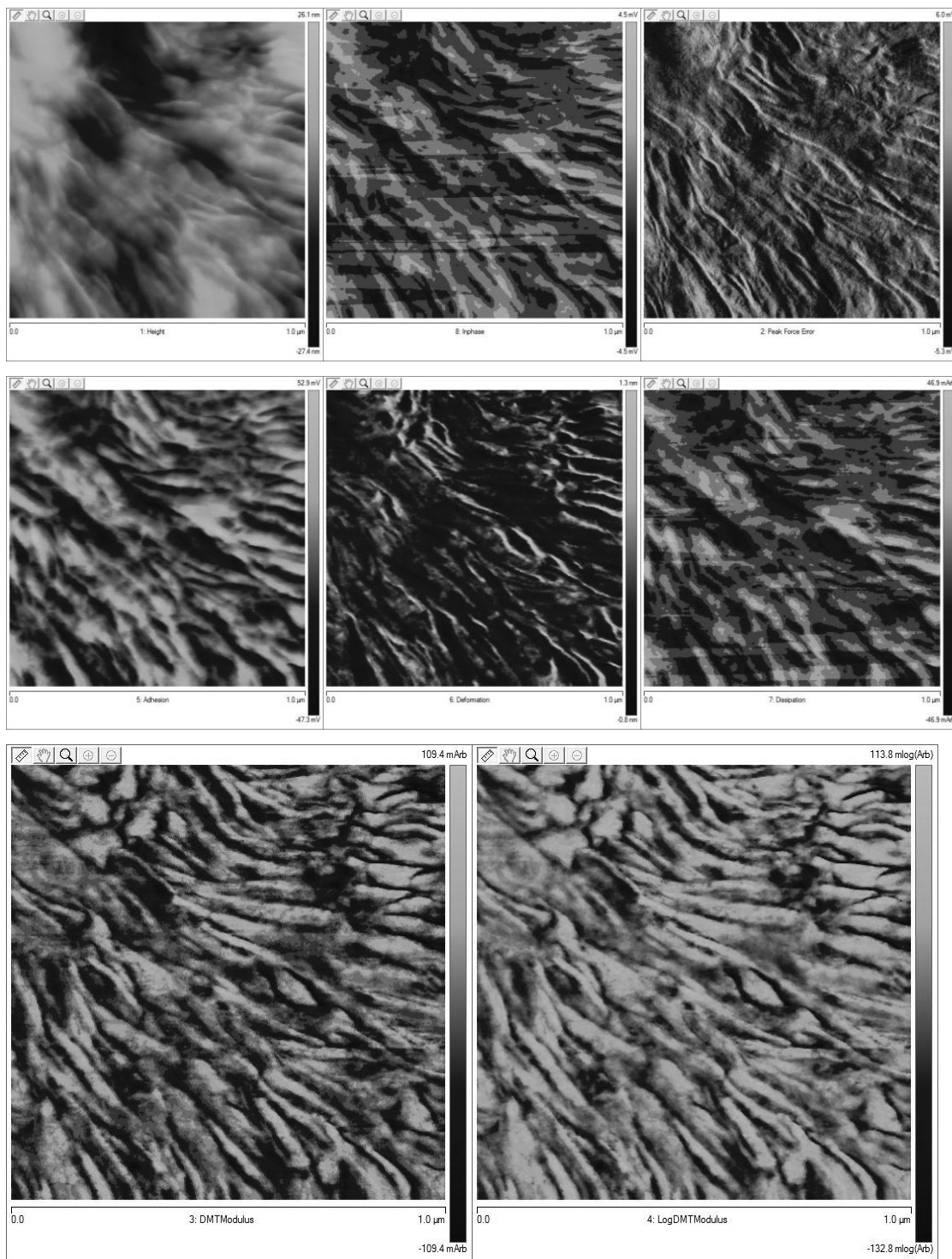


Figura H.14 Resultados de AFM para a amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

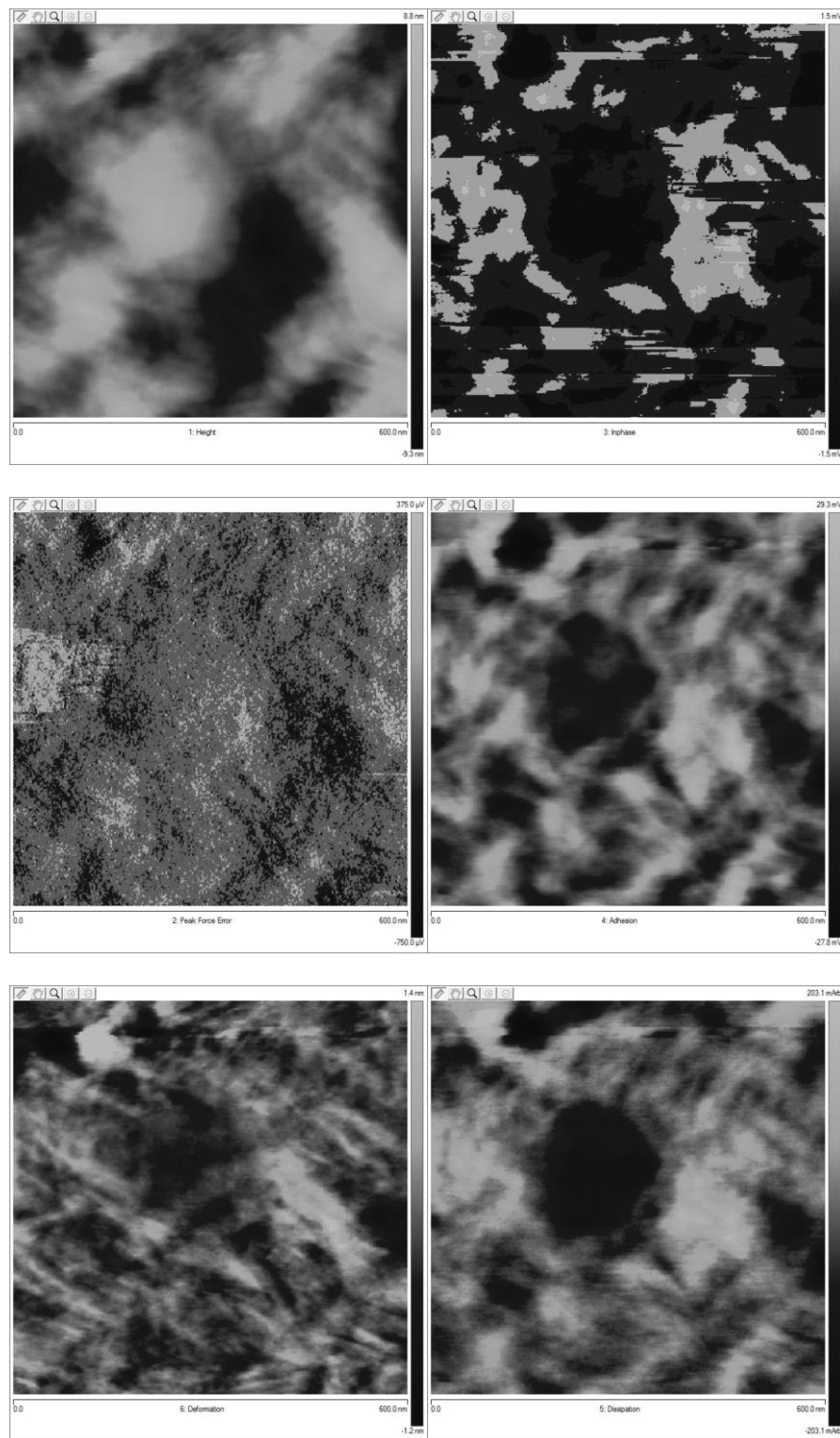


Figura H.15 Resultados de AFM para a amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

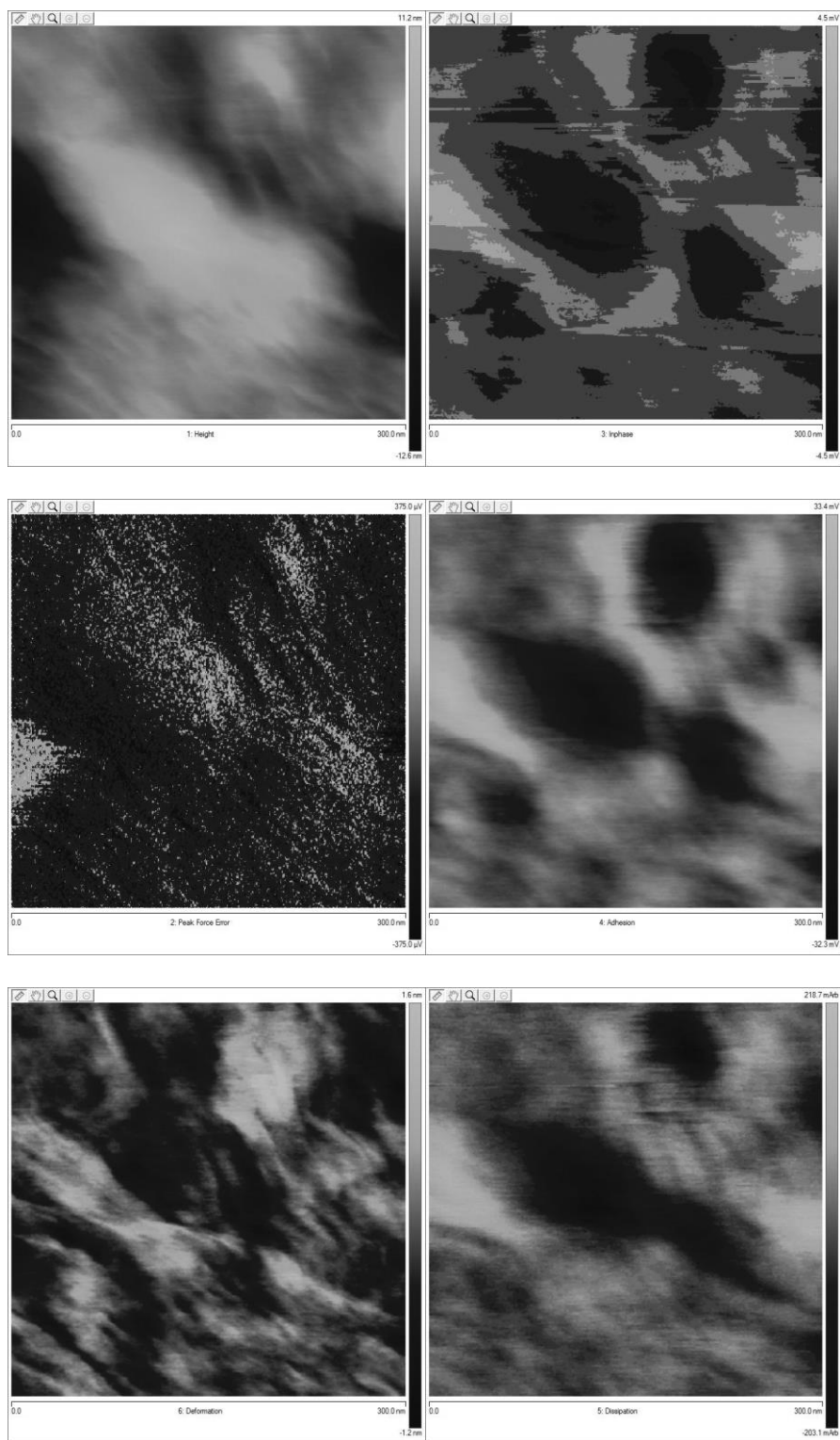


Figura H.16 Resultados de AFM para a amostra 24 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

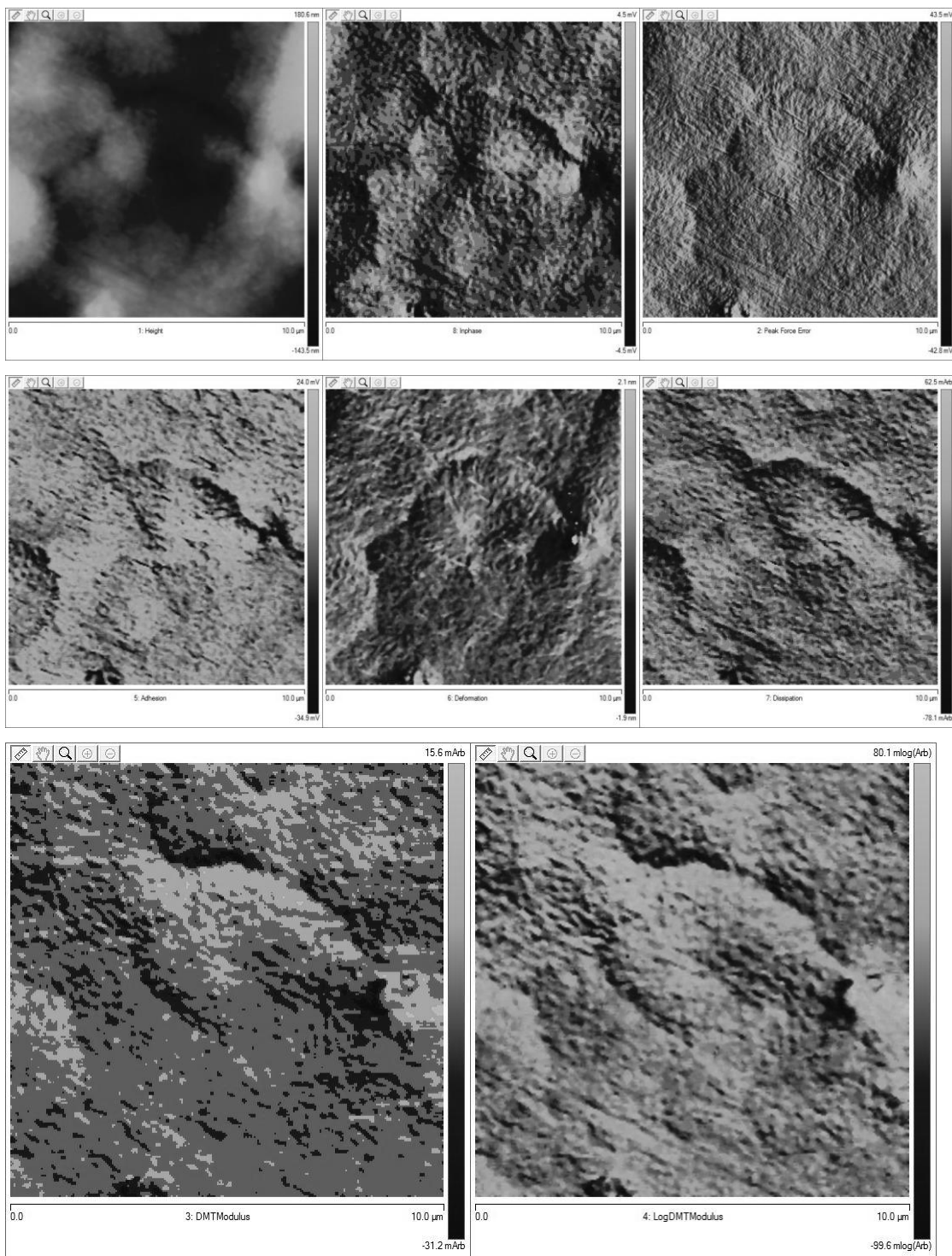


Figura H.17 Resultados de AFM para a amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

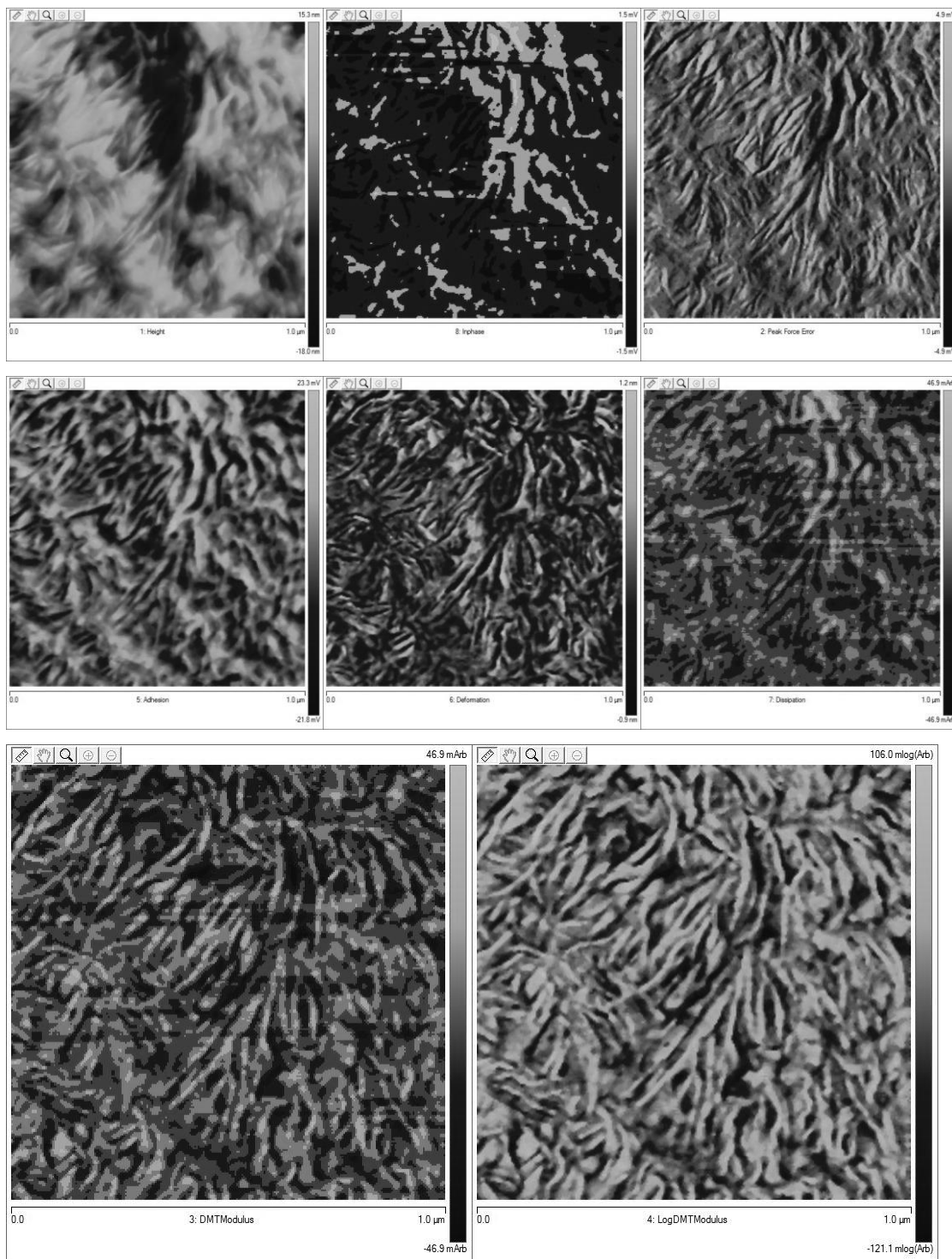


Figura H.18 Resultados de AFM para a amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

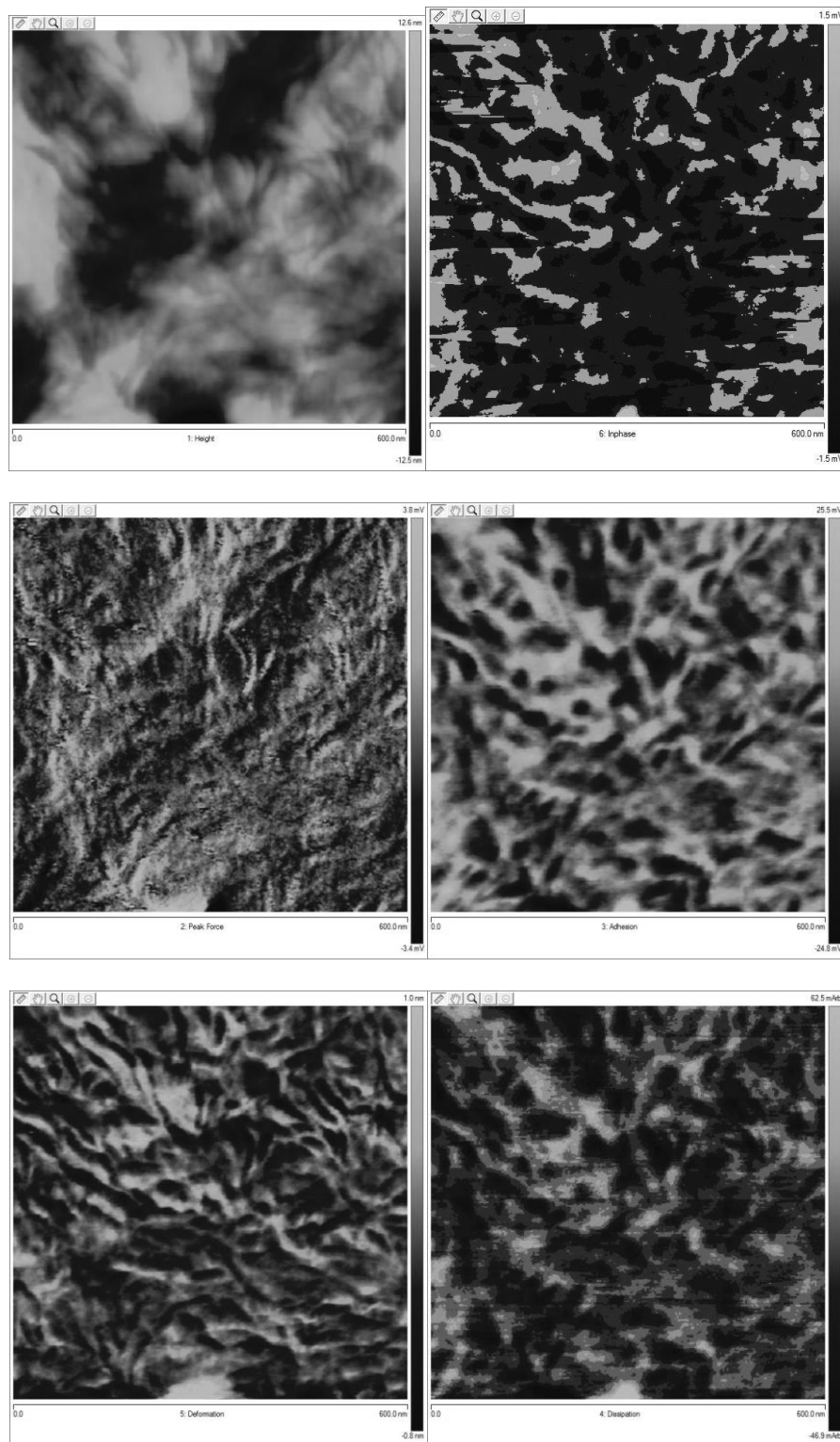


Figura H.19 Resultados de AFM para a amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

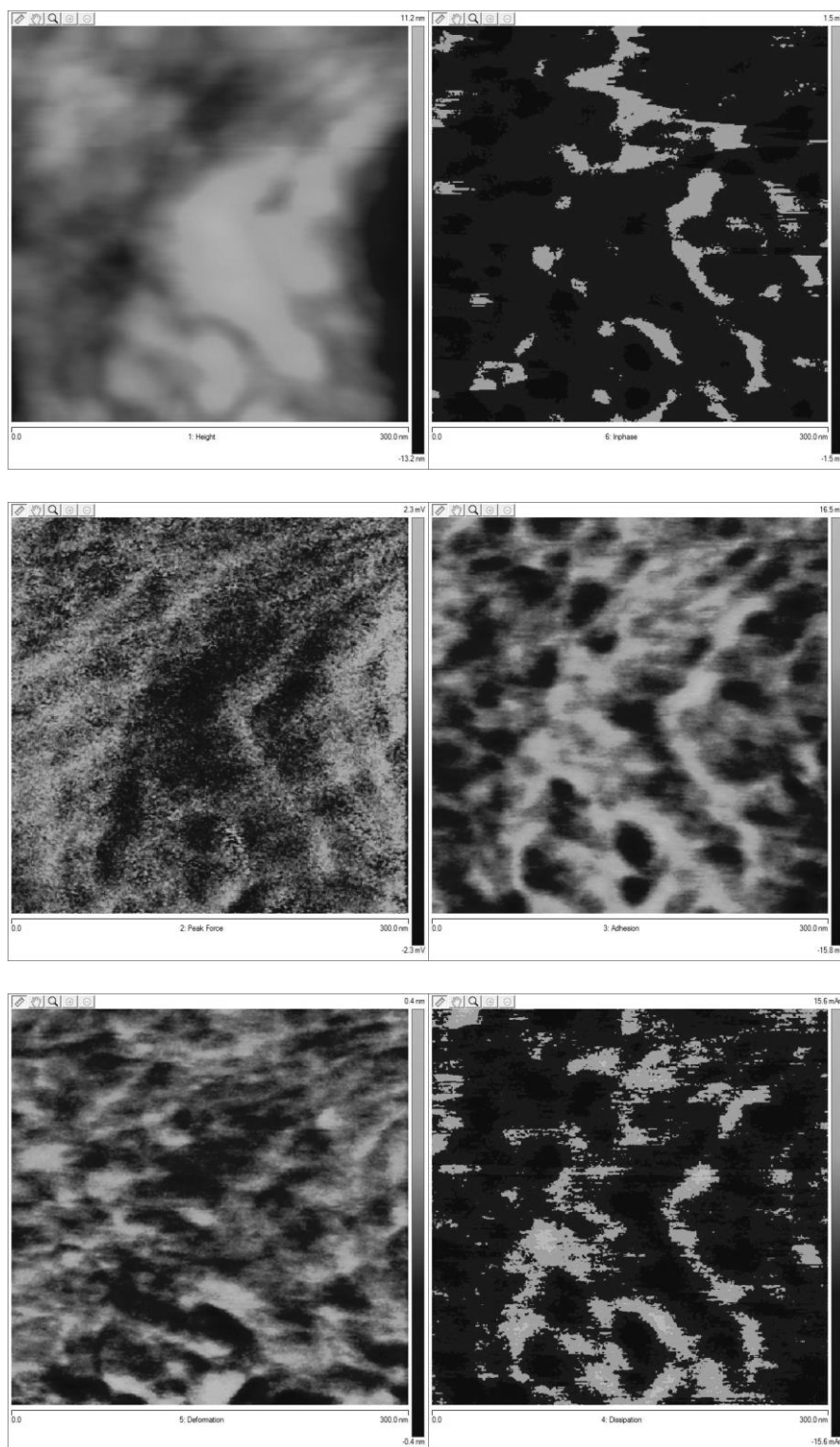


Figura H.20 Resultados de AFM para a amostra 25 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

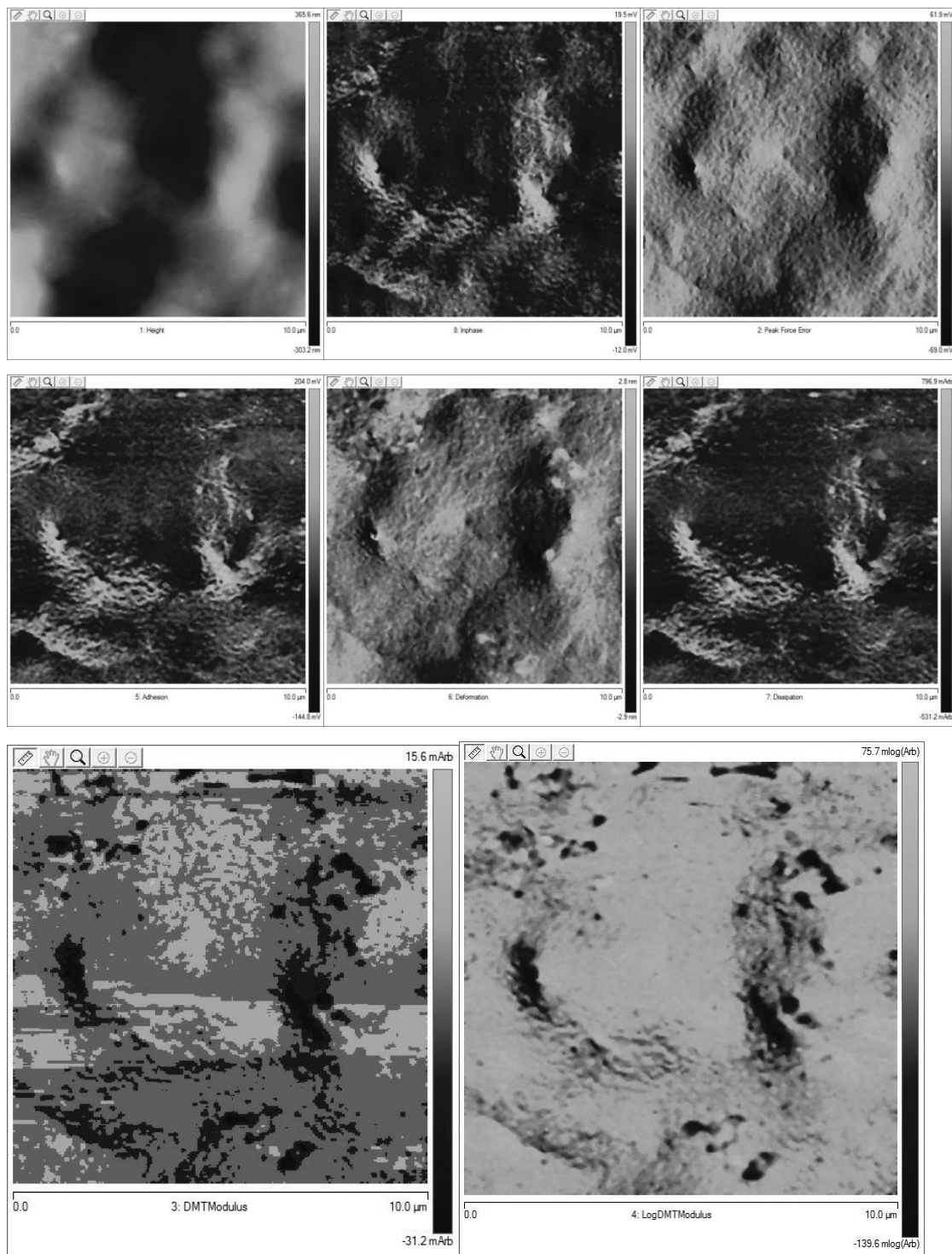


Figura H.21 Resultados de AFM para a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

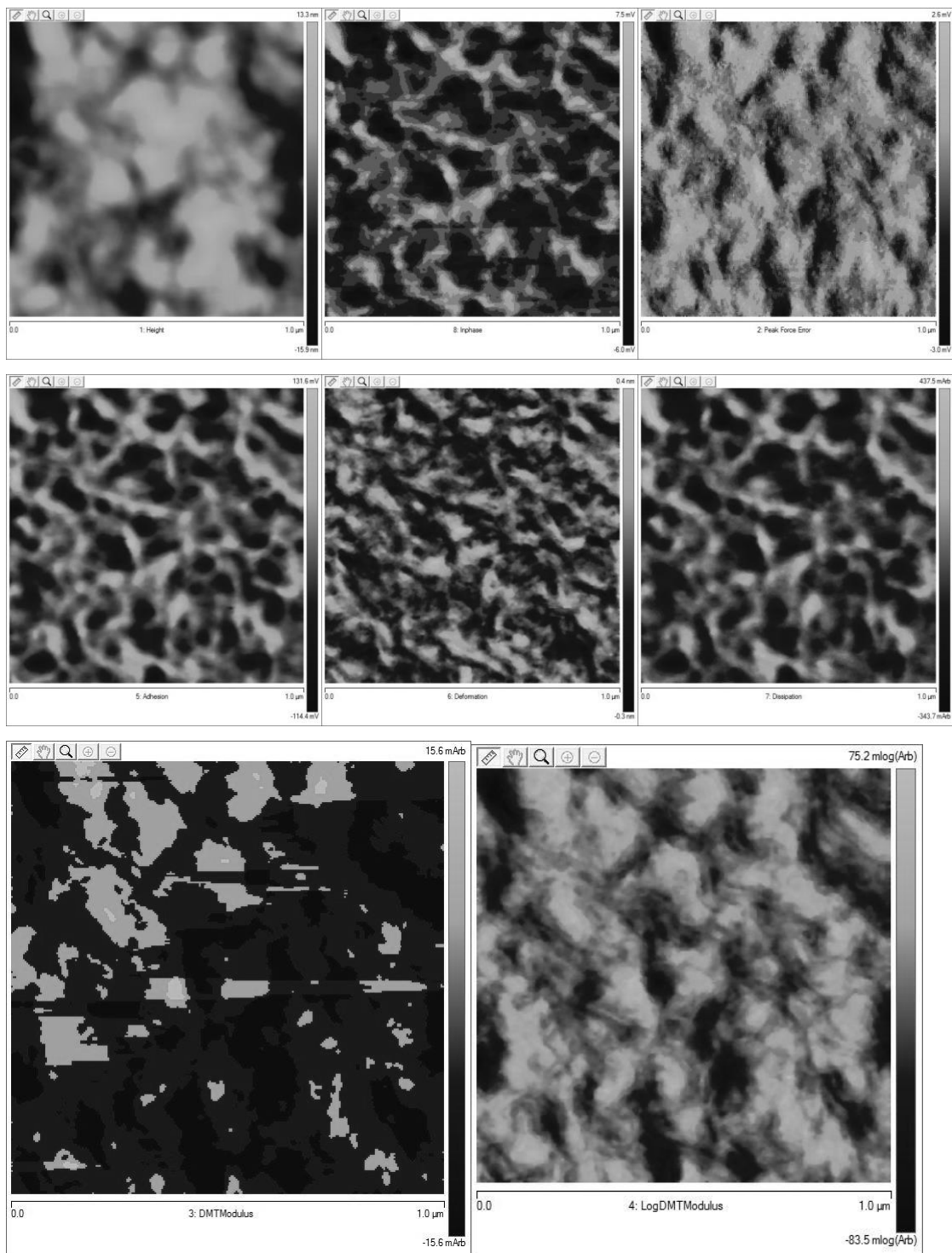


Figura H.22 Resultados de AFM para a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

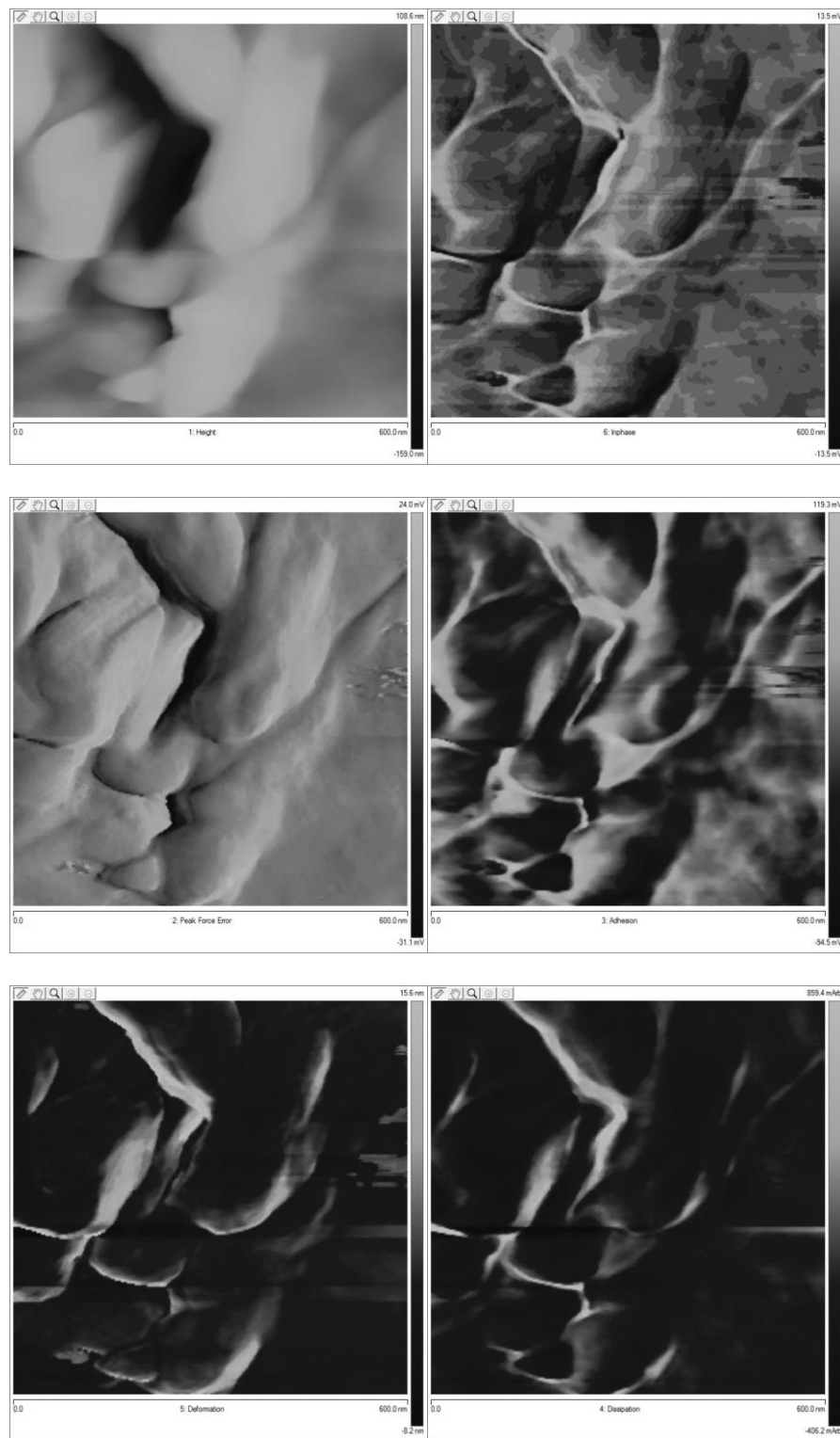


Figura H.23 Resultados de AFM para a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

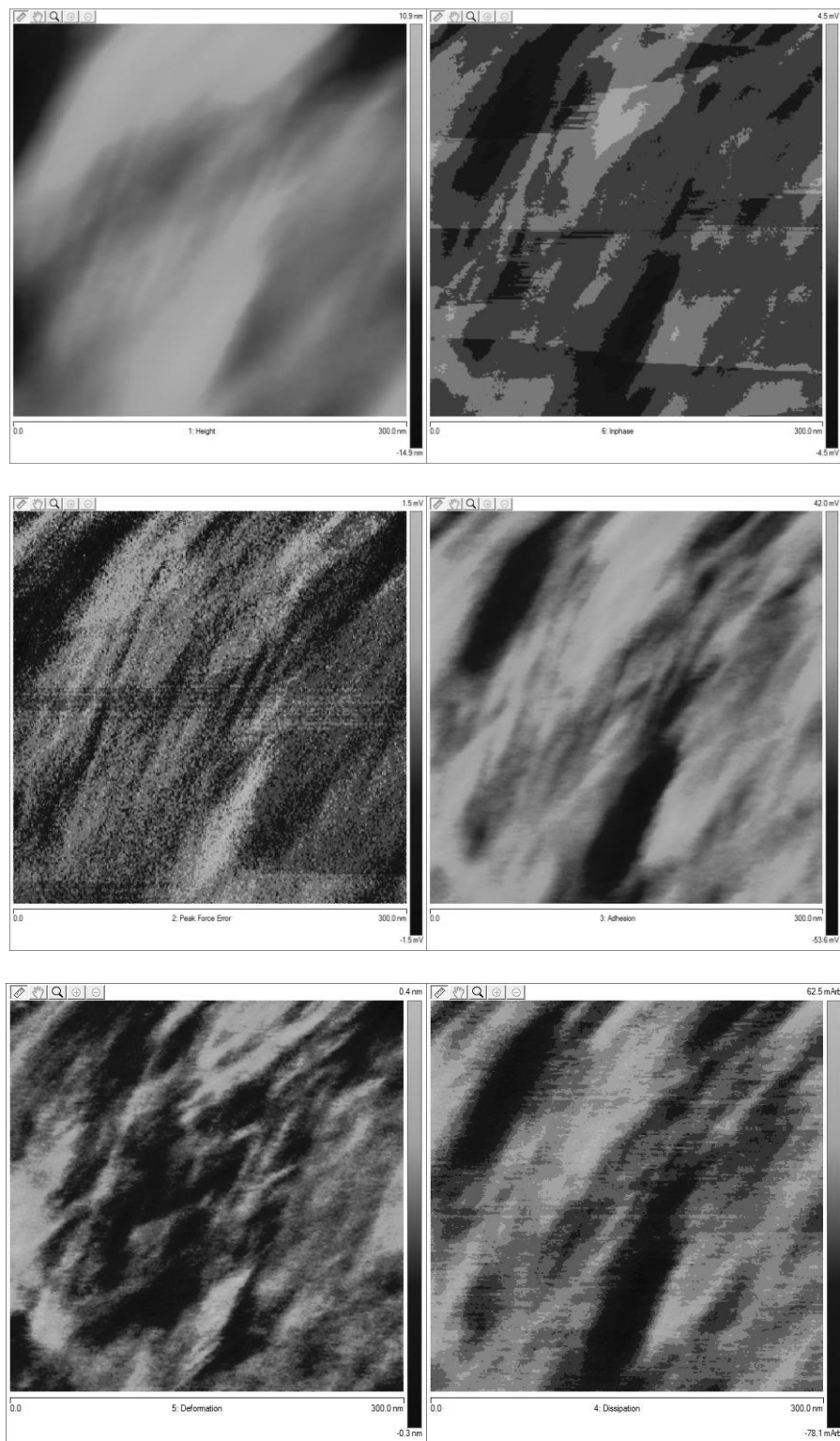


Figura H.24 Resultados de AFM para a amostra 26 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 3:1 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

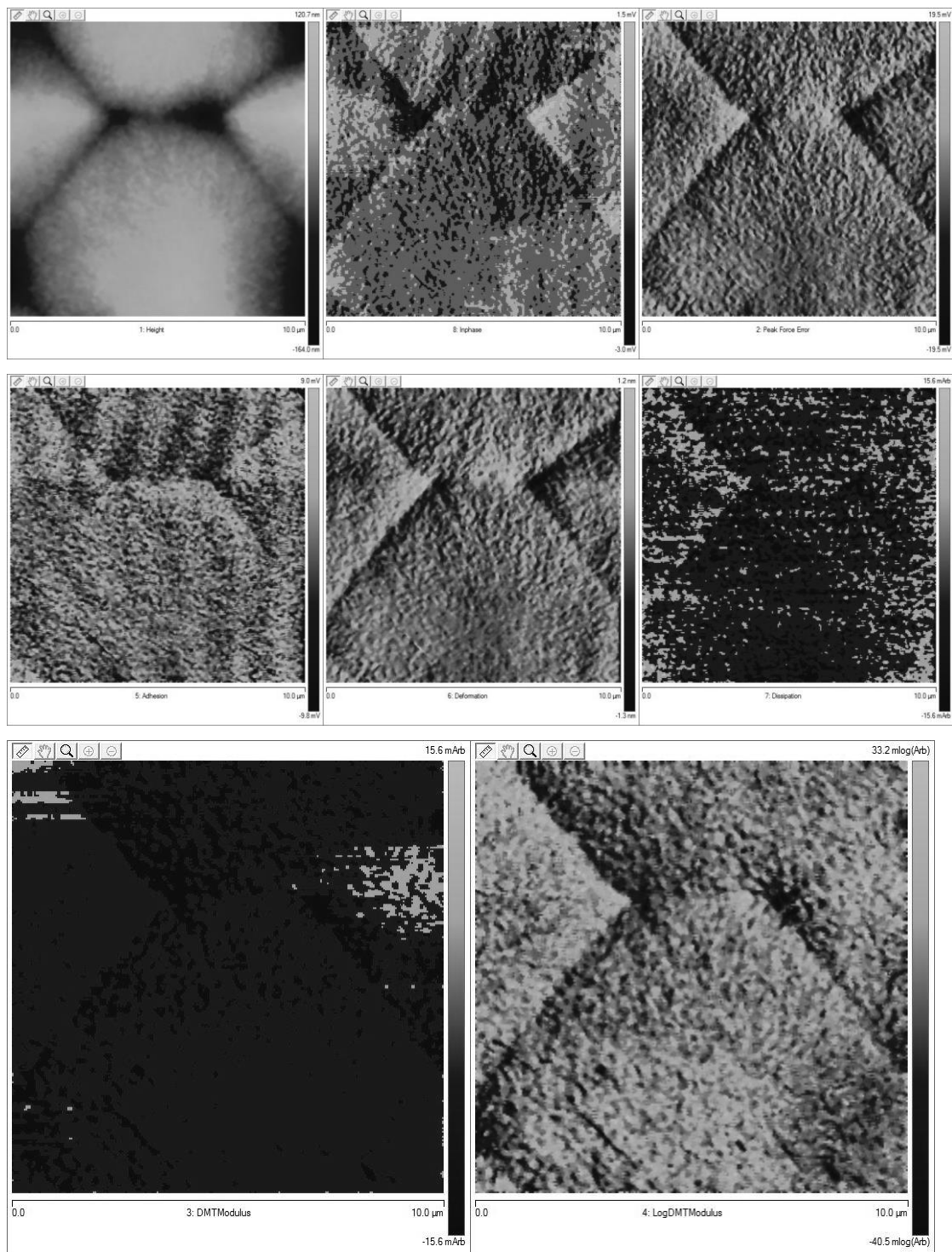


Figura H.25 Resultados de AFM para a amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

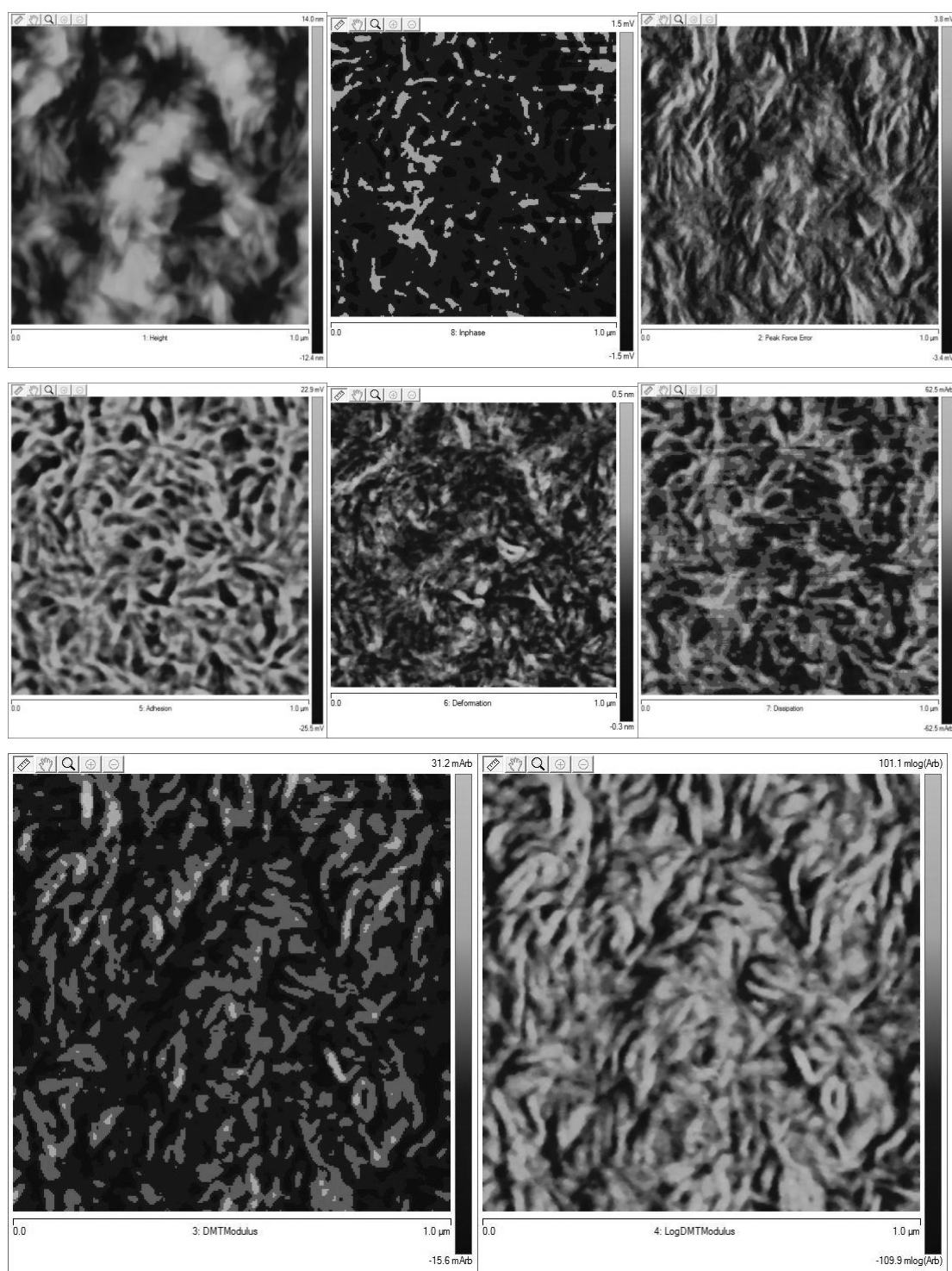


Figura H.26 Resultados de AFM para a amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

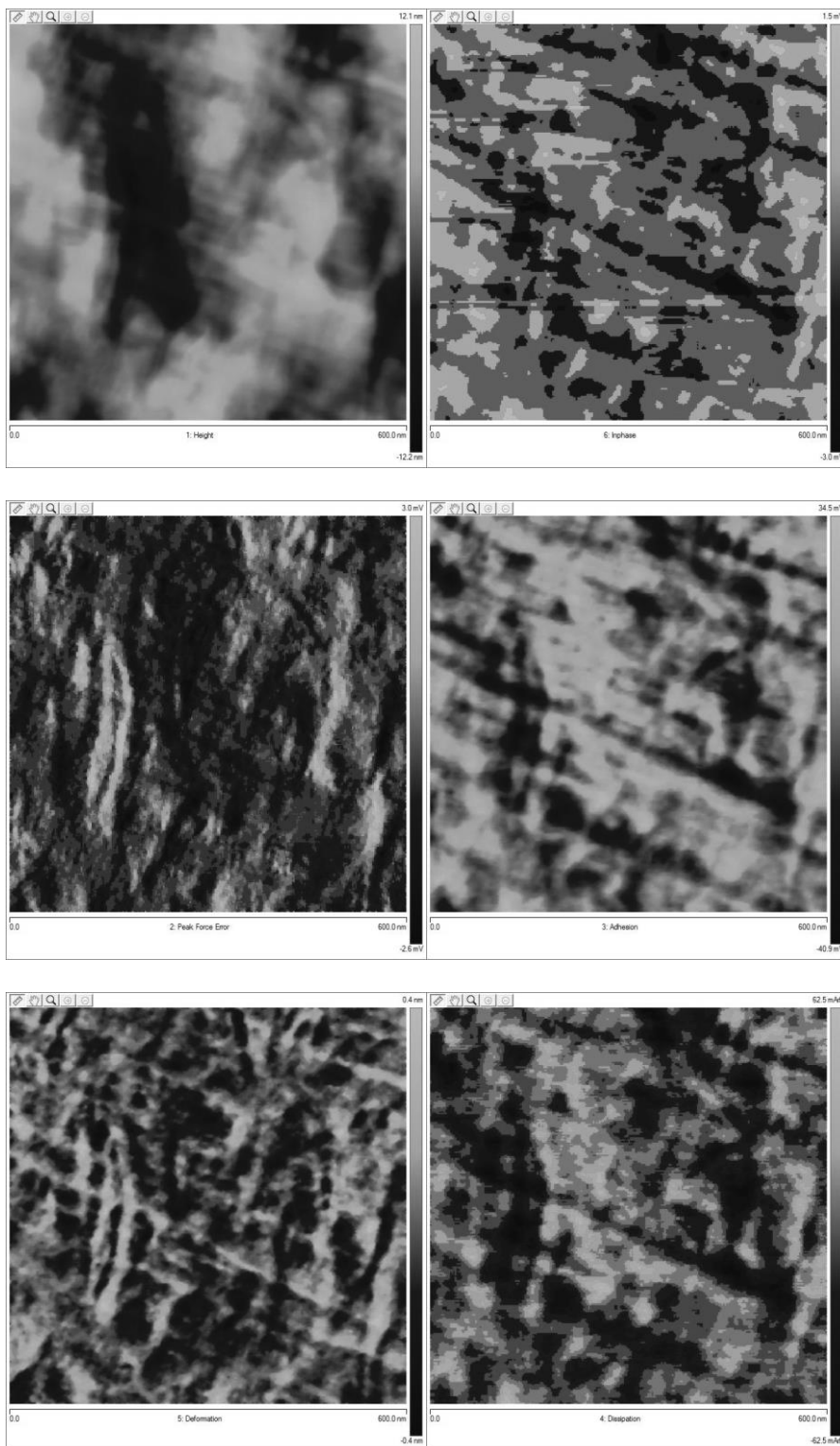


Figura H.27 Resultados de AFM para a amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

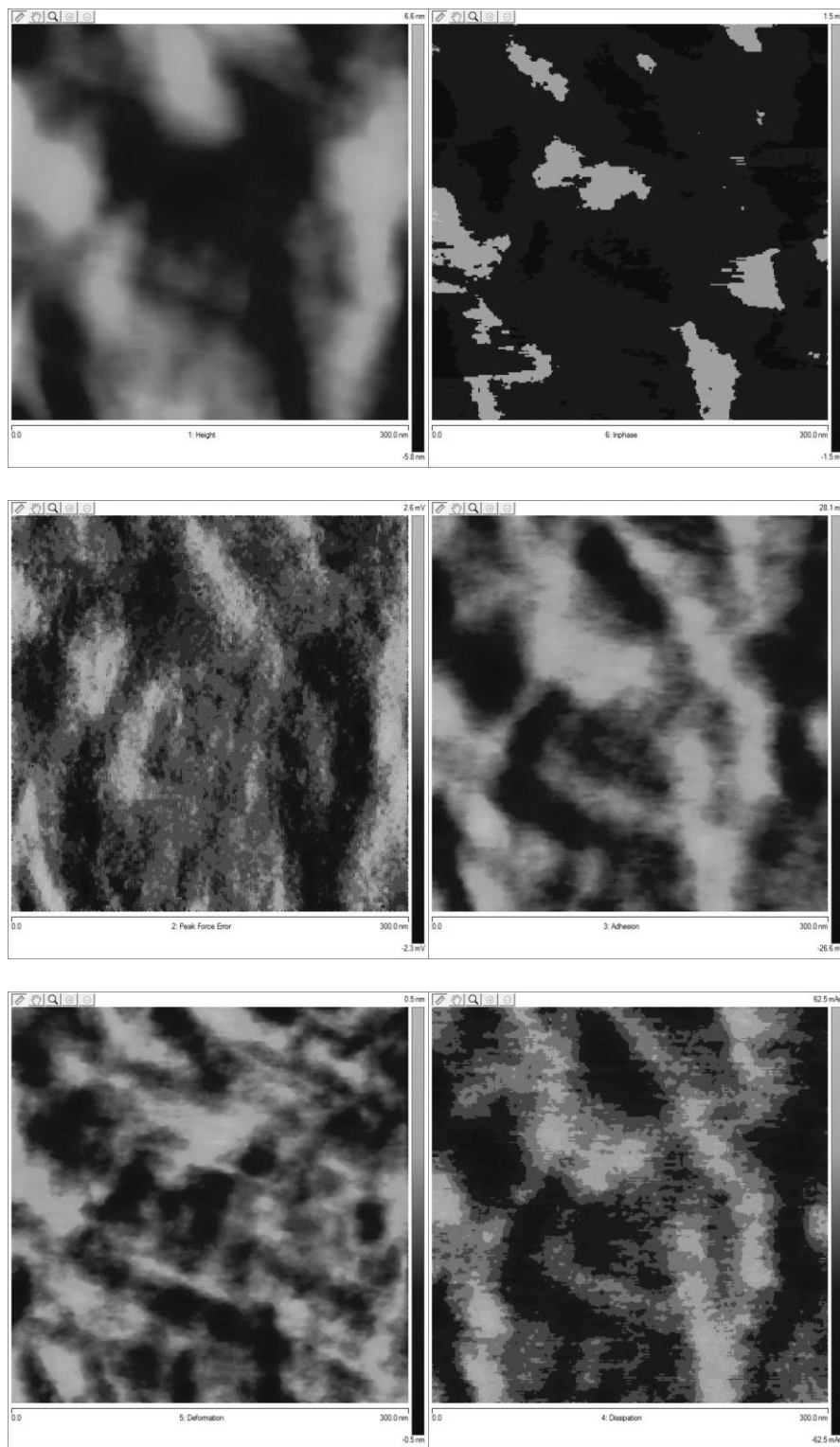


Figura H.28 Resultados de AFM para a amostra 27 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/3,5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

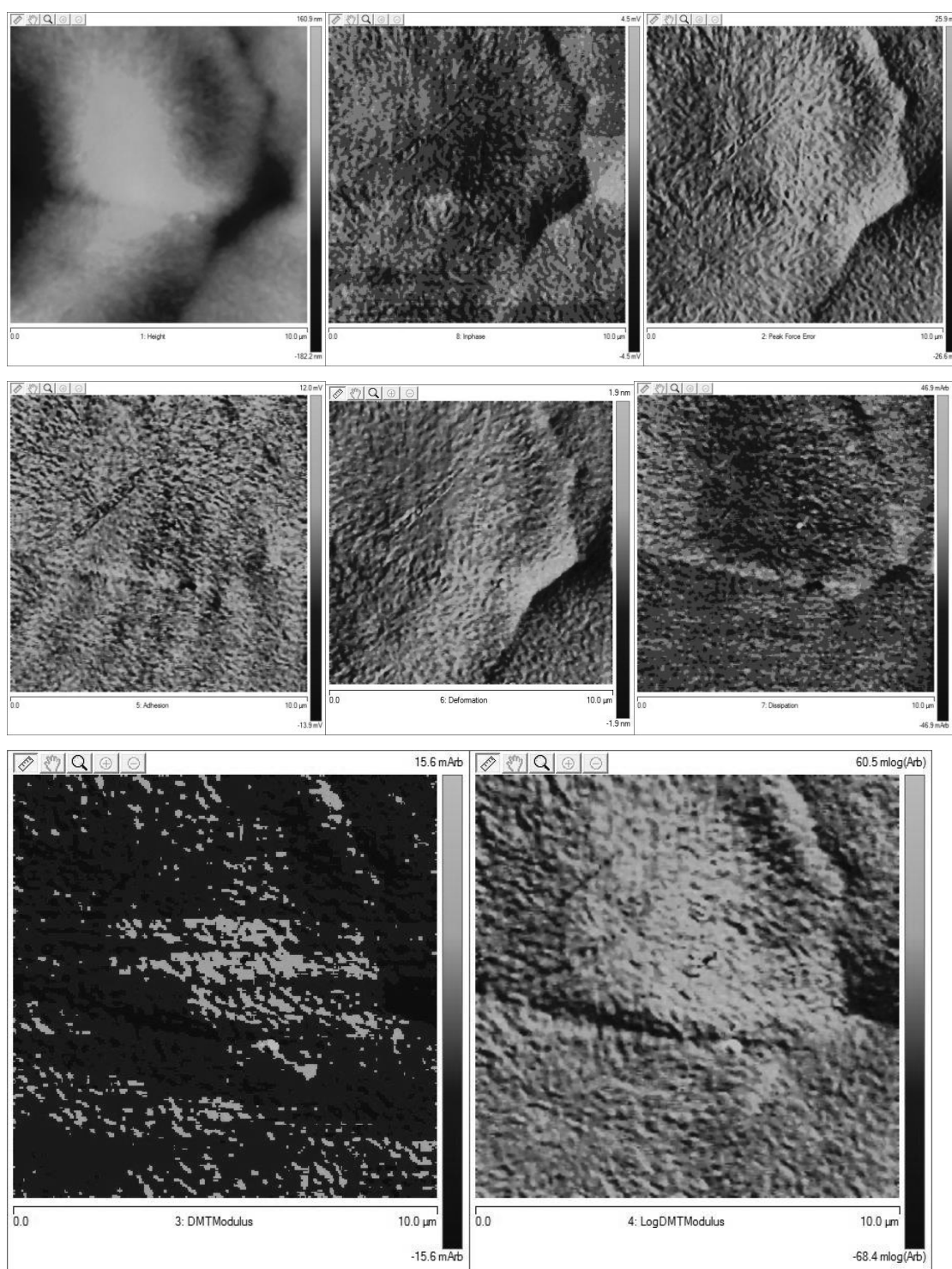


Figura H.29 Resultados de AFM para a amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

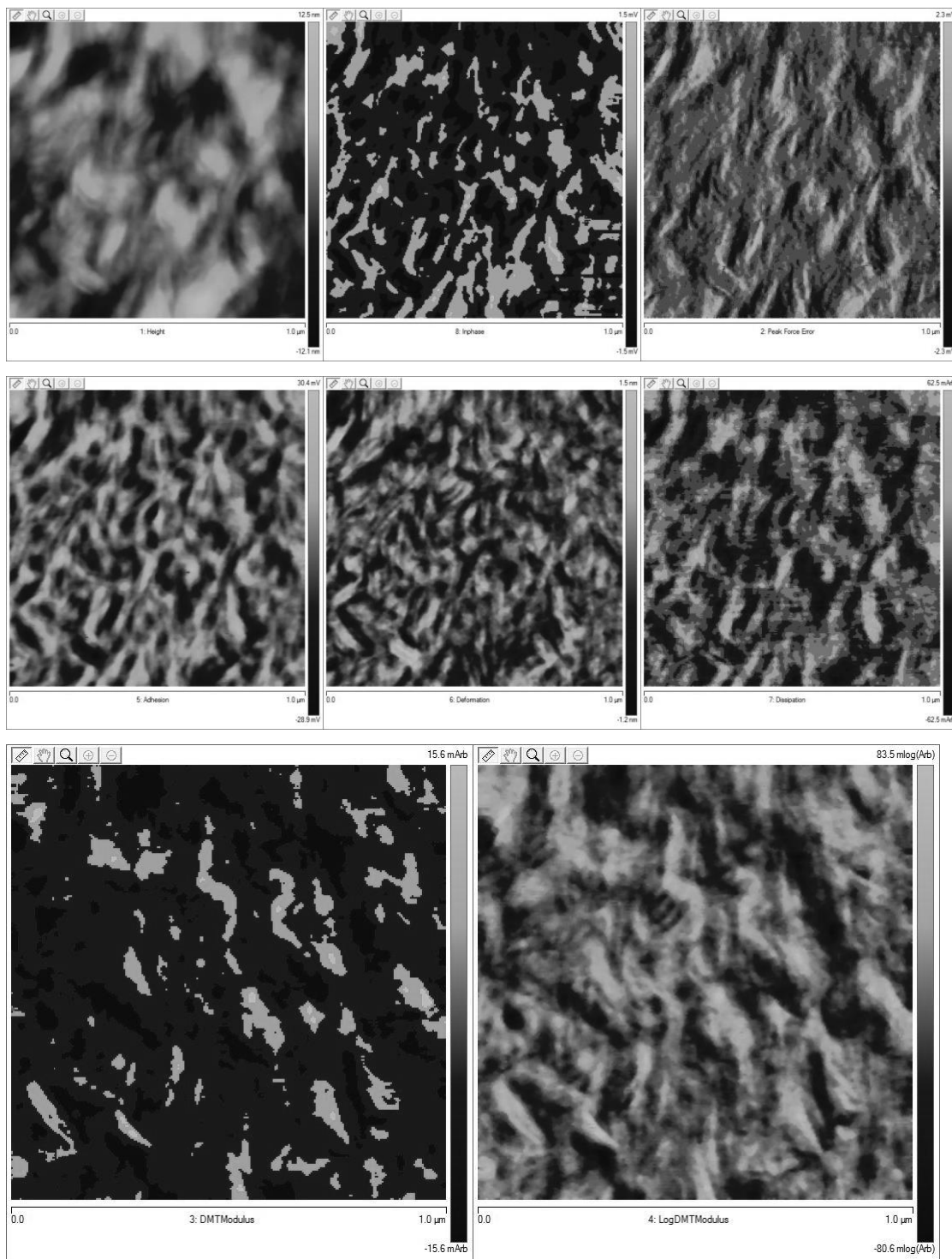


Figura H.30 Resultados de AFM para a amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

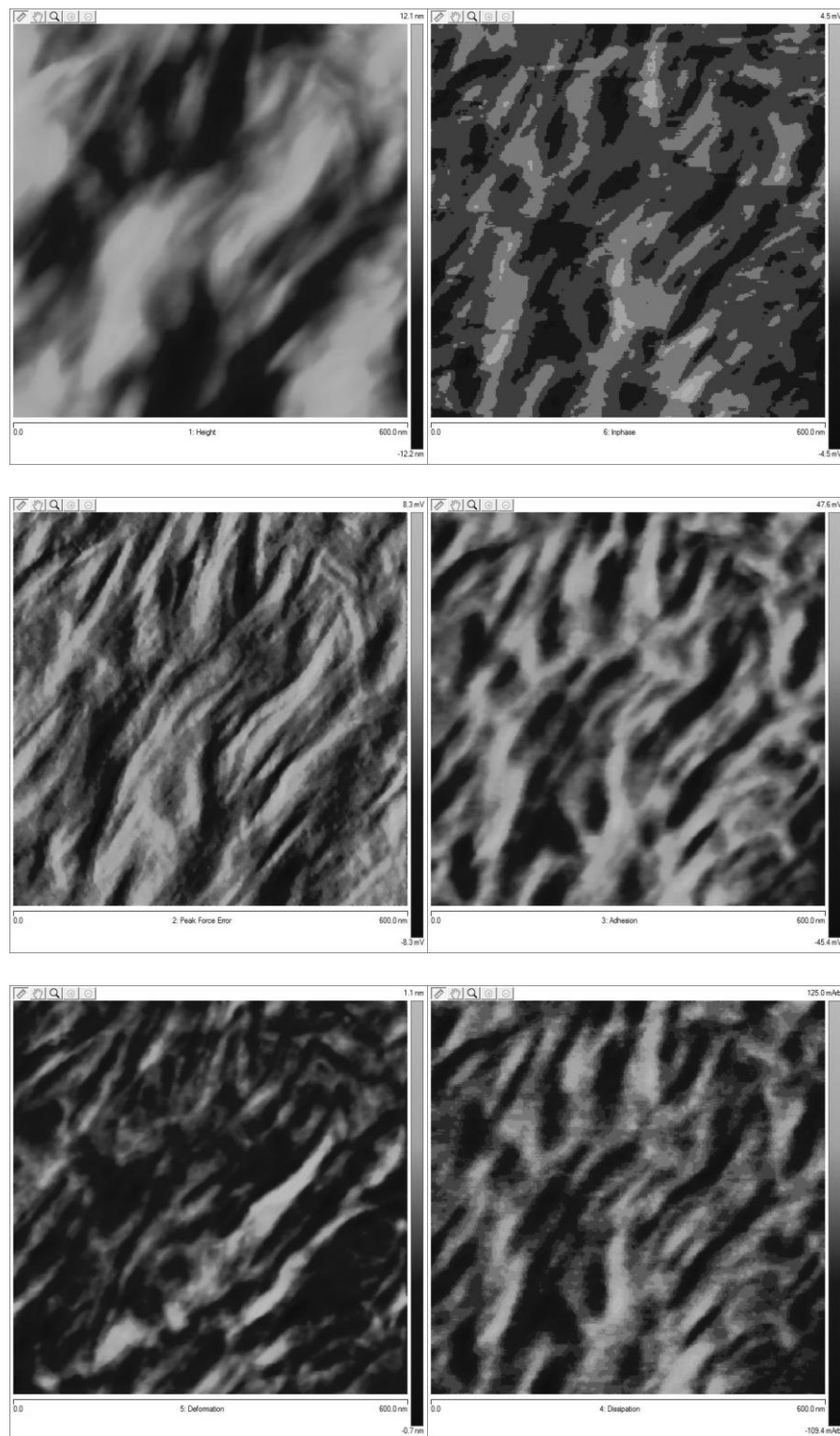


Figura H.31 Resultados de AFM para a amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

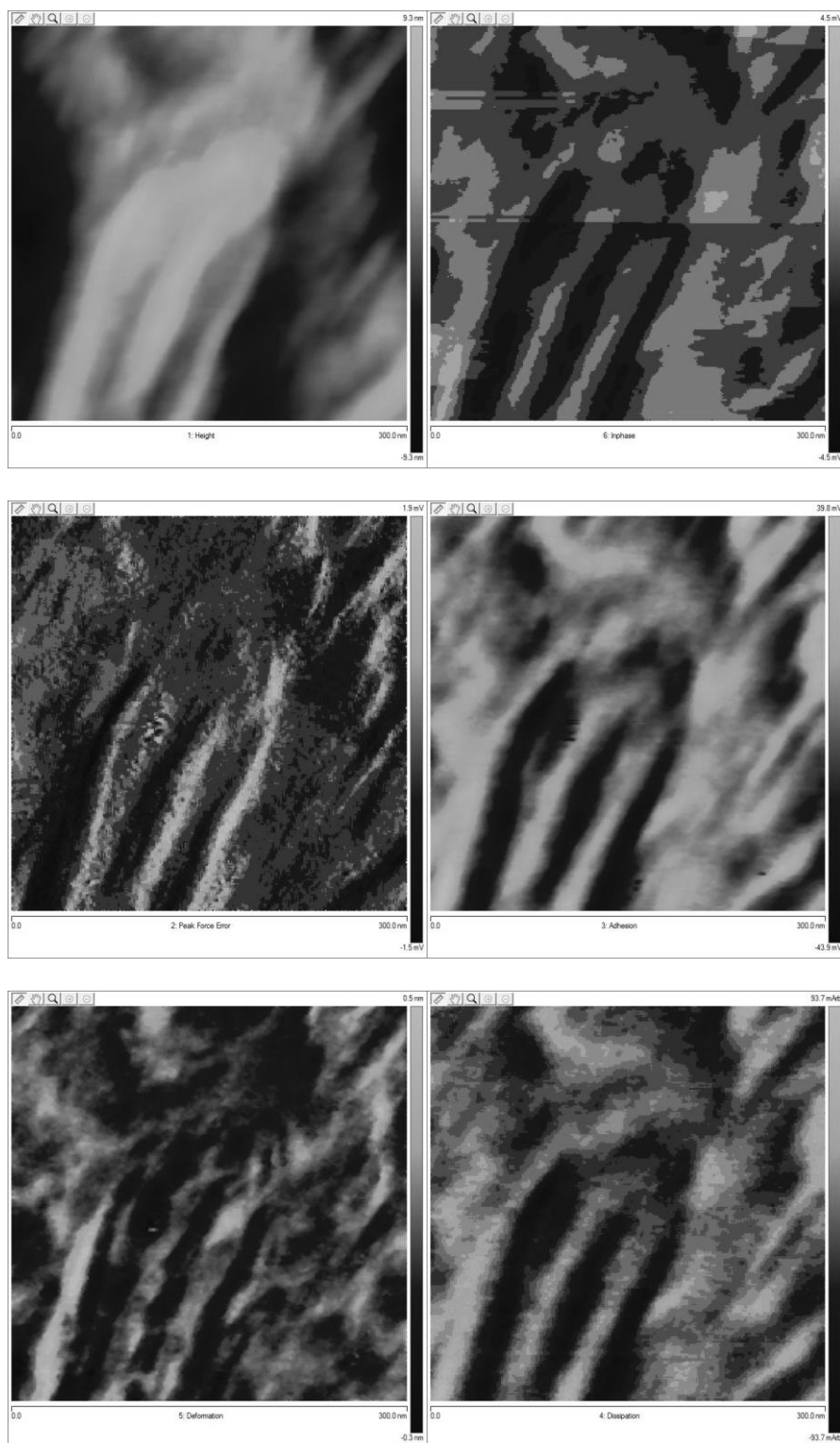


Figura H.32 Resultados de AFM para a amostra 28 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/5%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).

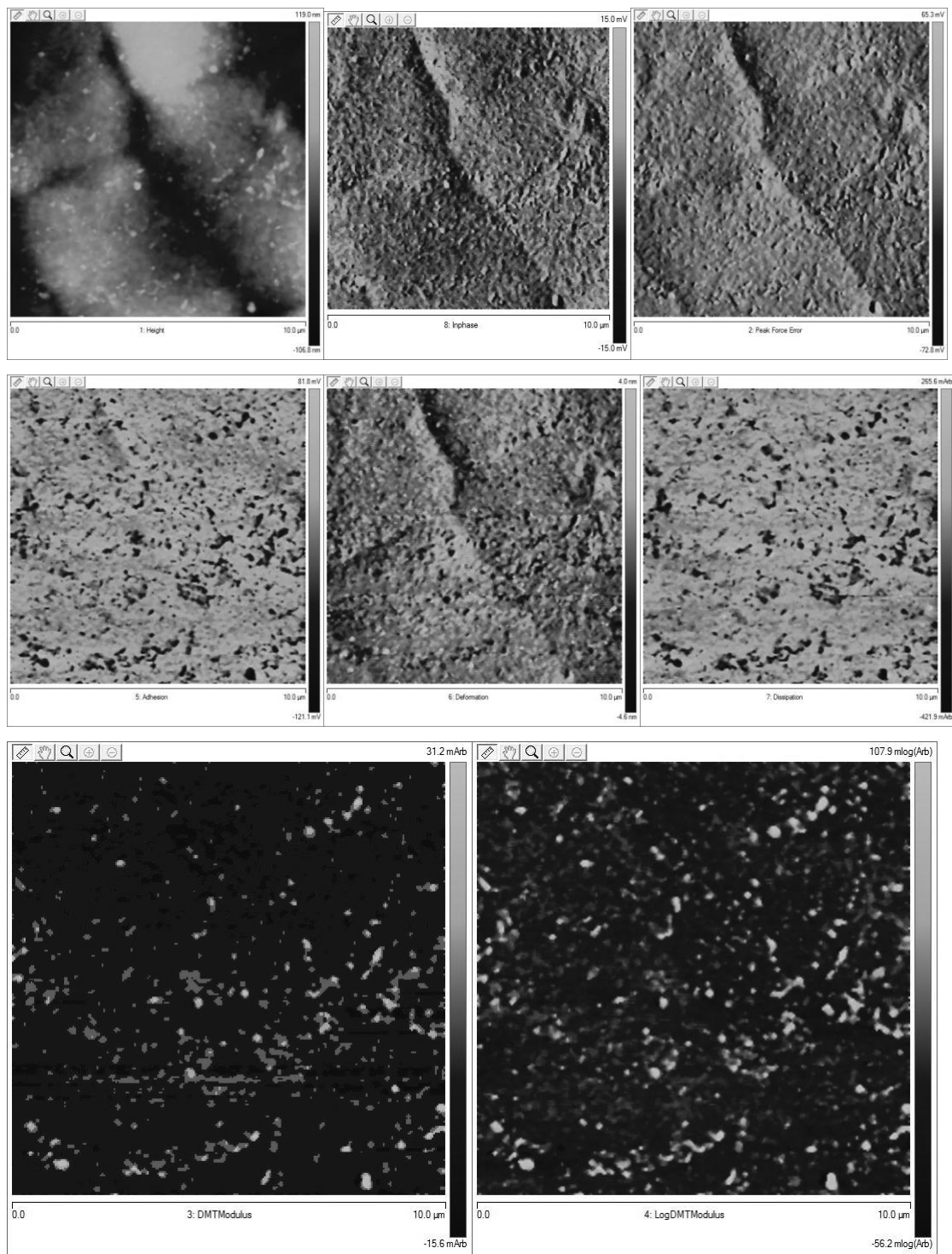


Figura H.33 Resultados de AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 10 μm).

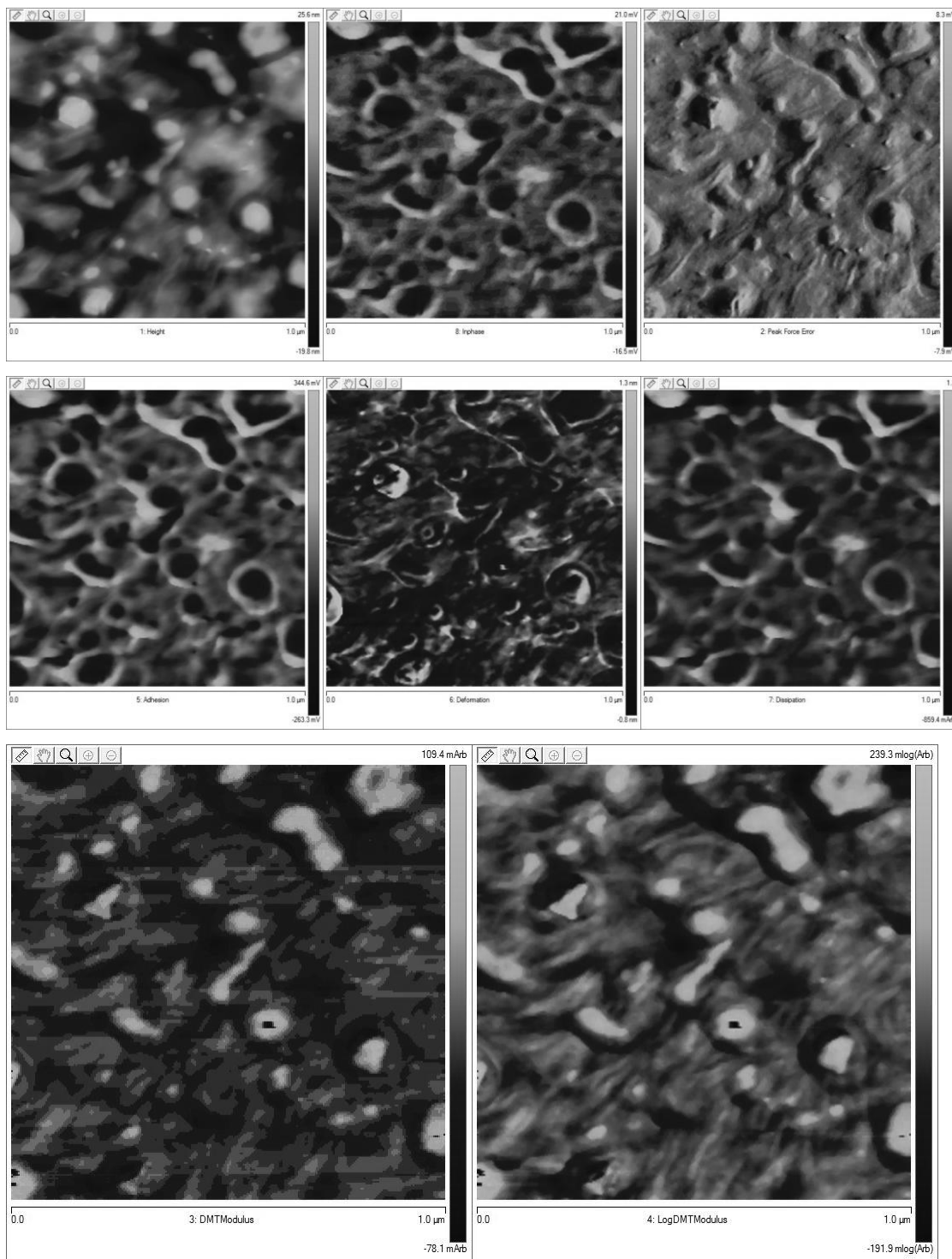


Figura H.34 Resultados de AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação, *DTM Modulus*, *LogDTM Modulus*; largura das imagens = 1 μm).

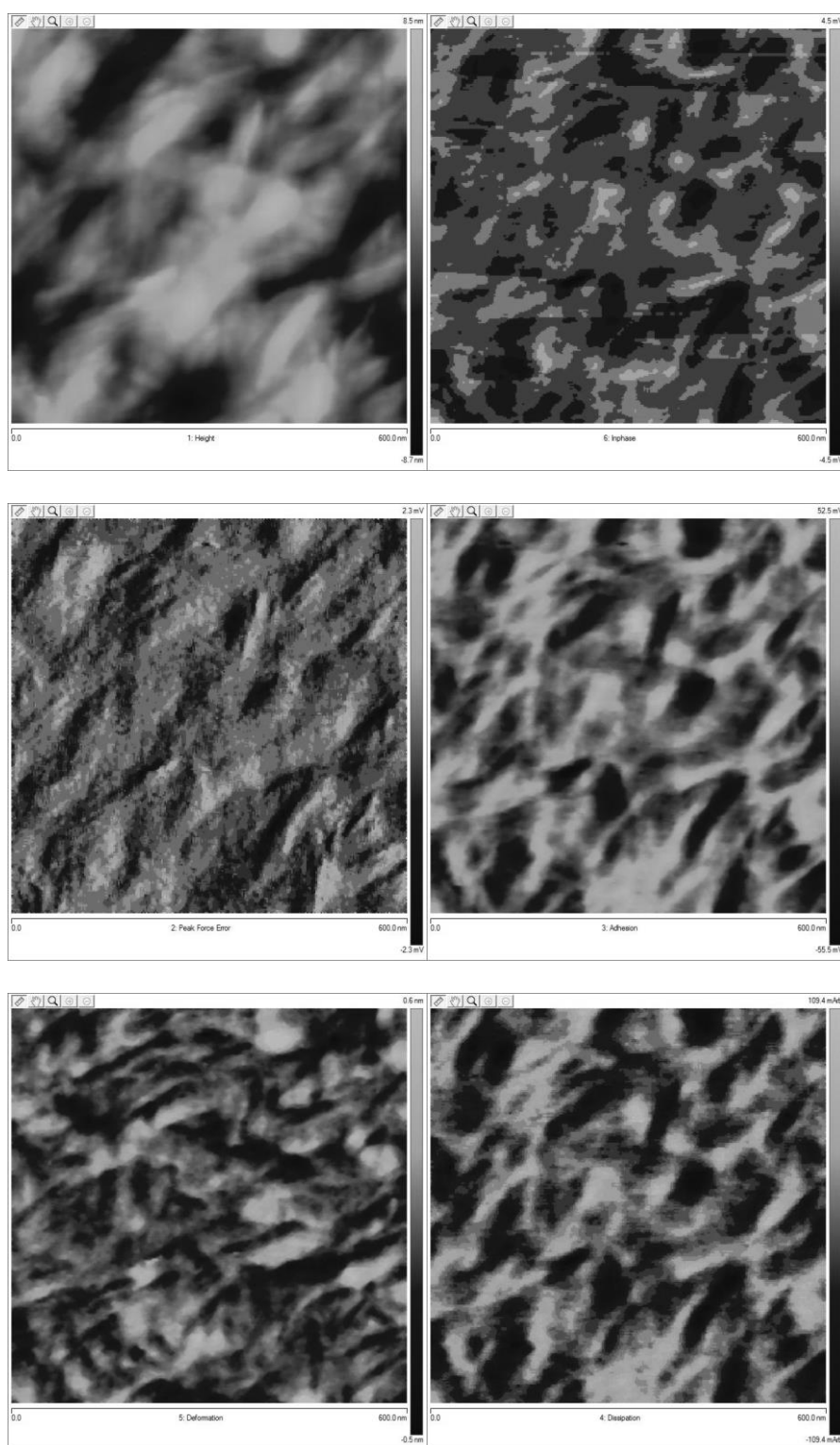


Figura H.35 Resultados de AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 600 nm).

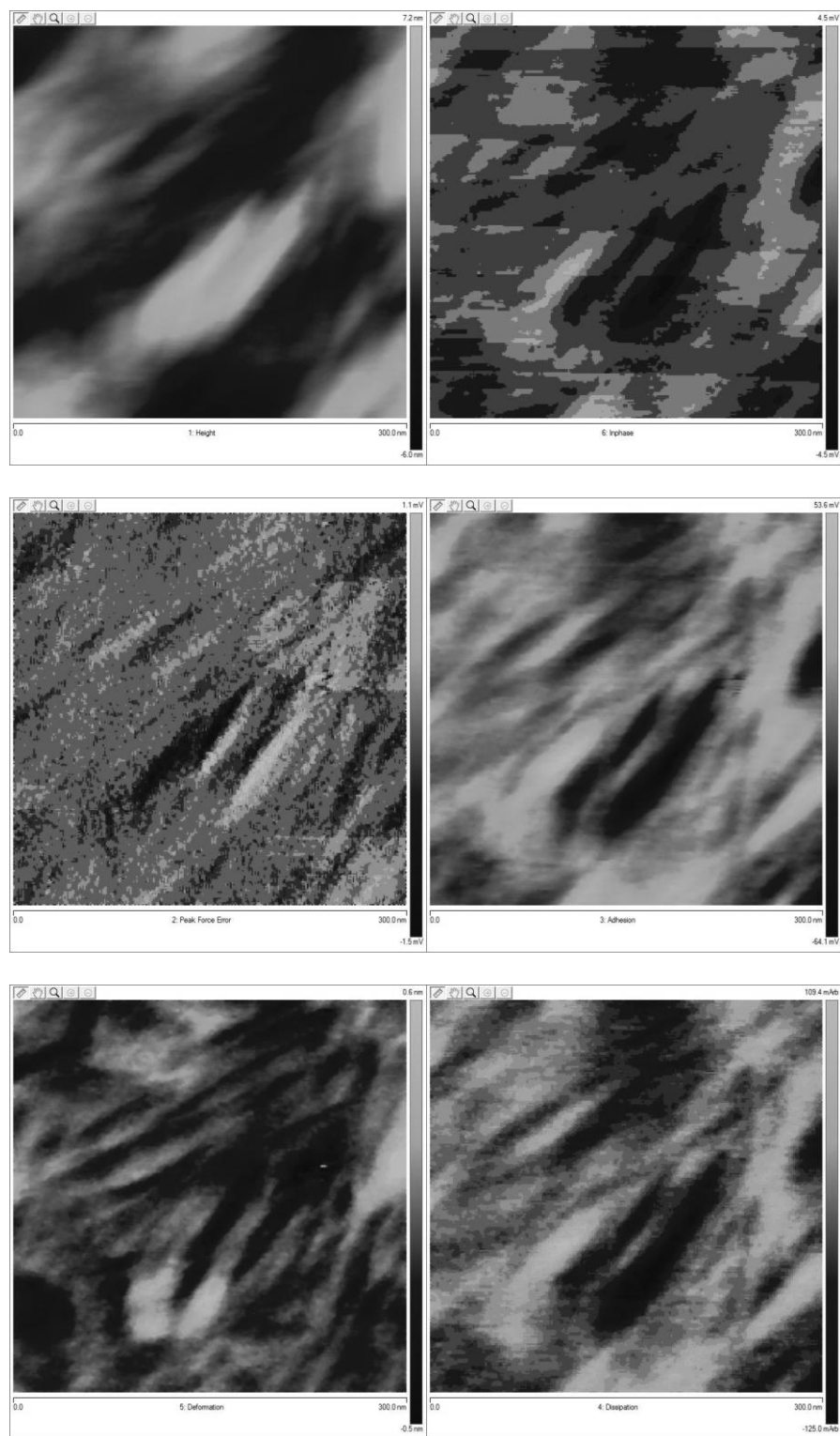


Figura H.36 Resultados de AFM para a amostra 29 do nanocompósito de LLDPE (MFI 29) com pó concentrado de *spray drying* (19%VA no EVA/7%OMMT; 1:3 EVA/OMMT) (topografia, fase, *peak force error*, adesão, deformação, dissipação; largura das imagens = 300 nm).